日本結晶 学 会 誌

運輸置活

頭言

仁 田 勇………1

報告〕

構造因子位相決定の問題(Phase Problem)

斉 藤 喜 彦……… 2

モワレ

上 田 良 二.....17

エル・ギニエ賞受賞論文要旨〕

義人「α-ピラヂナマイドの結晶構造」

仁 田 勇………25

ックス]

極共鳴と結晶解析

森野米三.....28

マイクロアナライザー

篠 田 軍 治………31

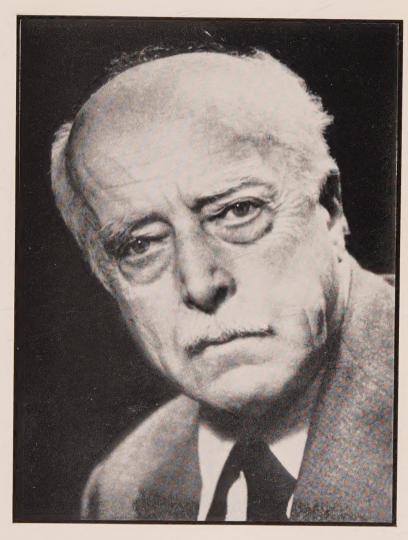
9

(談話)	室〕													
同気	定余聞	Ī							桜	井	欽			3
〔新刊記	書〕													
電	子顕微	放鏡学	会編:	電子	子顕微	改鏡の	理語	角とル	芯用-	——基	、礎理	論と	操作	法
									高	木(左知	夫…		36
自	由	席			:									3
会		報	******											3

日本結晶学会誌編集委員

 委員長
 三 宅 静 雄

 委員
 小 川 四 郎 柿 木 二 郎 飼 沼 芳 郎 久 保 輝一郎 斉 藤 喜 彦 高 木 佐知夫(幹) 竹 内 慶 夫(幹) 中 平 光 興 吉 田 鍋 渡 辺 得之助(幹)



M. v. Lance

1879年10月9日 ~ 1960年5月24日

Max von Laue 教授の急逝を悼む

Max von Laue 教授は不慮の交通事故により 1960 年 4 月 24 日輝かしい 80 才の生涯を閉じられました。 同教授の研究は理論物理学のあらゆる範囲におよび,相対性理論,超電導,物理学史などについても勝れた著書を著わされていますが,われわれの専門にとっては 1912 年ミュンヘン大学在職中に行われた結晶による X 線回折の発見がとくに重要であることは申すまでもありません,

この発見はそれによって単に X 線結晶学の道が開かれたばかりでなく、物質観に革変をもたらしたとも申せましよう. 教授は第二次大戦前長年にわたってベルリン大学教授の職にあり、戦後マックス・プランク協会のフリッツ・ハーバー研究所(ベルリン)所長として荒廃したドイツ科学の再建に尽瘁されてきました. 教授は玲瓏たる人格のうちに、自己の危険を冒し、学者的良心にもとずいて公然とナチに抵抗された毅然たるものを蔵しておられる方でした、後進には暖かい指導をおしまれず、直接教授の指導を受けた日本人学者も少なくありません.

X線,電子線の回折現象は教授の一生の興味であり,1944年と 1948年に著わされた有名な 2 冊の著書はこの分野における教授の多年の足跡を集約したものと考えられ,教授が晩年これらの改訂に専念されていたことを聞いておりましたわれわれは,改版の発行が早かれと期待しておりました。また,1962年には同教授の X線回折発見 50年記念の国際行事が予定されていたのでありますが,これらをまつことなく急逝されたことは惜しみてもあまりあるものであります。教授の偉大な業績を偲びつつ謹しんで哀悼の意を表します。

1960年5月

日本結晶学会会長 藤 原 武 夫

結晶の研究に携わるもののひとつのつとめ

仁 田 勇*

歴史的な発達の筋道という点を全く無視して、言葉の上だけから推して考えれば、結晶学は結晶という自然現象を研究の対象とする科学の一分野ということになるであろう。こうみれば、数学でも、物理学でも、化学でも、金属学でも、地質学、鉱物学でも、あるいは生物学でも、その中には結晶を研究することに価値をみとめるような、いろいろな問題があるわけで、これらの主要な既成の科学諸分野のどこに結晶学の中心的な根拠地をおくのが適切であるか。結晶学はいわば科学における家なき子ではあるまいかなどという疑問も起らないではない。こんな事情から結晶学は、上の諸分野の本流から多少ともうとまれ、あるいは敬遠されている傾向があるのではないかという考えにもなる。一面また、結晶学的な研究の、科学諸分野における価値の評価がそれぞれ特色ある差異をもっているところから、よほど科学全般にわたってひろい理解をもっている人々のほかには、各分野の間の研究者の連絡というものはつよく結ばれ難いようにも思われる。このような悩みにも拘わらず、自然科学の発達を結晶学という軸ないし次元で綜合的にまとめてみることは大切であって、事実結晶学の確実で、そして精密な方法による研究が、科学の基礎をひろく深くかためつつあるものといえよう。

このような事情を顧みると、結晶の研究に携わるものとしては、現在より一層つよく科学諸分野に対して結晶学の重要性を認識してもらうようにつとめるということが大切なことではあるまいか。この点で日本結晶学会誌が昨年来刊行せられてきていることの意義は大変大きく、希望にみちたものであることをよろこびたい。更には自然科学の教育の体系において、いわば基礎科目的な立場で結晶学の科目をおりこんでその一般化をはかる必要もあろう。戦後はじめて英国を訪れたとき、Glasgowや Londonの博覧会を見物して、結晶の現象に一般の関心が高いような印象をその陳列品の有様からうけとつたのであるが、これには Bragg 父子の偉大な足跡がただに科学界にとどまらず、一般大衆にも及んでいるのだという風に私は私なりに解して大いに感心した次第である。この英国で、しかも Dame Kathleen Lonsdaleのような学者が結晶学の教育のあり方について一方ならぬ関心をもち、結晶学国際連合(I. U. Cr.)を動かして、連合内に結晶学教育の委員会を結成せしめたことは知られる通りである。わが国からはこの委員会に大阪大学の渡辺得之助教授が参加して、いろいろ尽力されているが、日本結晶学会もこの結晶学の教育のあり方について従来よりも一層積極的に研究を行うよう努力をいたして然るべしと考えられる。

^{*} 関西学院大学教授, 大阪大学名誉教授

日本結晶学会誌 II, 2, (1960)

[総合報告]

結晶構造因子位相決定の問題 (Phase Problem)

斉藤喜彦*

結晶構造解析に必要な資料は、結晶による X線(あるいは電子線、中性子線)の回折強度値である。種々の技術的な細部は別として、回折 X線の強度値から結晶の原子配列を知るには、通常次の二つの過程を経なければならない。第一はスペクトルの強度値に種々の補正を施して、回折 X線の振幅を求める過程であり、第二は第一よりも稍複雑な数学的手続によって、これらにフーリェ変換を行う過程である。以上二つの過程を経て得られた結果は結晶内の電子密度分布である。現在では上述の操作は一定の手順が定まっており、全く機械的に行うことができる。ところが、フーリェ変換によって電子密度分布を計算する際には、回折 X 線の振幅のみならず位相が必要である。しかし単に一個のスペクトルの強度を測定して振幅を求めることはできても、位相を知ることはできないので、位相は結晶内の原子配列に基づいて計算で求めなければならない。ところが結晶構造はまだ判っていないので、ここに矛盾が生ずる。結局構造解析が成功するか否かは位相角をどうして知るかにかかっている。位相角を知ることができさえすれば、如何に複雑な結晶構造でも、原理的には何の困難もなく解決できるはずである。

それ故回折線の位相角を決定する問題——すなわち phase problem の解決は X 線結晶 学上の最も重要な課題の一つである。約 10 年前には、phase problem の解決に対する見通しは極めて悲観的であった。このことは 1948 年の W. L. Bragg の講演 17 からも窺い知ることができる。

従来位相角を求めるには,原子配列を仮定し,それに基づいて計算した位相角を出発点としてフーリェ級数法によって逐次近似を行うとか,結晶が重原子を含むときには,パタソン函数などを参考にして重原子の位置を推定し,それに基づいて位相角の近似値を決定するいわゆる重原子法が用いられていた。これに関連して,同型系列が存在すれば,それを利用する同型置換法も行われていた。いずれにせよ従来は,位相角の決定に際して,必ず他の方面からの予備知識が必要で,そこに研究者の主観が入る余地があった。ところが,上述のBragg の講演が行なわれた頃から,少しずつ phase problem 解決の曙光が見えて来た。すなわち多数の観測された回折 X 線の強度値のみにもとずいて,結晶構造に関する仮定を少しも入れないで位相角を決定しようとする試み——いわゆる直接法 (direct method) が行なわれ始めた。

Harker, Kasper 2) はユニタリー構造因子の概念を導入し、いくつかのユニタリー構造因

^{*} 東京大学物性研究所

子間に成立する不等式関係を導いて、これが構造因子の符号の決定に有効であることを示した。これを契機として構造因子間に成立する不等式あるいは等式関係を利用して位相角(主に符号)を決定するいわゆる不等式法、等式法が確立された。さらに、これとは全く別の立場から、構造因子が正または負の符号をもつ確率を計算してこれを利用する統計的位相決定法が Hauptman, Karle³⁾ によって提出された。

一方 Buerger "は implication theory を発表し、パタソン函数より直接構造を求める方法を提案した。この理論はその後大いに発展させられ、minimum function の方法などが出され、phase problem の解決に有力な手段を提供するに至った"。この他異常分散を利用することも phase problem の解決に有効であることが判った ⁶⁾⁷⁾。

このように phase problem は甚だ広汎であるから、今回はいわゆる直接法すなわち不等式法、等式法 および統計的方法を中心として、phase problem の現状を紹介したいと思う。なお直接法に関しては既に渡辺得之助氏の優れた綜報*があるけれども、その後多くの進歩発展を見たので再び綜説を試みたわけである。

いわゆる直接法は現在のところ、対称中心のある構造について、構造因子の符号の決定に 対しては十分発展させられ、実際の構造解析に用いられているが、対称中心を持たない構造 に対する直接法の研究は必ずしもまだ十分とは言えない。

1 不 等 式 法

Harker, Kasper は Schwarz の不等式 (1) より出発して、構造因子間に不等式関係が成立することを証明し、これが構造因子の符号の決定に有効であることを示した 20 .

$$\left| \int fgd\tau \right|^2 \leq \left(\int |f|^2 d\tau \right) \left(\int |g|^2 d\tau \right) \tag{1}$$

ただし f, g は任意の函数, $d\tau$ は体積要素

さて構造因子 F(hkl) は結晶内の電子密度分布 $\rho(xyz)$ を用いて(2)の如く書くことができる.

$$F(hkl) = \iiint \rho(xyz) \exp 2\pi i (hx + ky + lz) dV$$
 (2)

構造が対称中心を持つとき、これを座標の原点に選ぶと(2)は

$$F(hkl) = \iiint \rho(xyz)\cos 2\pi (hx + ky + lz)dV$$
 (3)

と書ける. そこで

 $f = \rho^{1/2}(xyz), g = \rho^{1/2}(xyz)\cos 2\pi(hx+ky+lz)$

とおき、(1)に代入して少し変形すれば、

$$F^{2}(hkl) \leq F(0\ 0\ 0) \left\{ \frac{1}{2} F(0\ 0\ 0) + \frac{1}{2} F(2h,\ 2k,\ 2l) \right\}$$
 (4)

が得られる.

ここに $F(0\ 0\ 0) = \sum_{j=1}^{N} z_j$ で、 z_j は j 原子の電子数であり、N は単位格子内の原子数である。そこでユニタリー構造因子 u(hkl) を(5)で定義すると、不等式(6)が得られる。

^{*} 最後の文献参照のこと

$$u(hkl) = \frac{F(hkl)}{\sum\limits_{j=1}^{N} z_j}$$
 (5)

$$u^{2}(hkl) \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}u(2h, 2k, 2l)$$
 (6)

ユニタリー構造因子はもとの構造因子と同じ符号を持ち、その値は実測反射強度より容易に求めることができるので、(6)のような不等式は符号の決定に有効なことを示すことができる。 たとえば、実測の $u^2(hkl)$ が 0.5 より大であれば、(6) より直ちに u(2h, 2k, 2l) > 0 と結論することができる。 また $u^2(2h, 2k, 2l) > 0$. 25, $u^2(2h, 2k, 2l) > 0$. 25 のときは、 (6) より u(2h, 2k, 2l) > 0 が得られる。

u(hkl) は(5)より判るように、反射の次数が高くなると、原子構造因子、温度因子の関係でその絶対値が減少する。上の例でもあきらかなように |u(hkl)| が減少すると不等式にかかり難くなるから、(5)よりはむしろ同じ構造で原子を点状原子におきかえたものに対応する(7)のようなユニタリー構造因子 U(hkl) が多く用いられる。

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{\sum\limits_{j=1}^{N} z_j \, \hat{f}} = \frac{u(hkl)}{\hat{f}}$$

$$\tag{7}$$

ここに デ はユニタリー原子構造因子である.

また U(hkl) と原子座標 x_j , y_j , z_j の間には次の関係がある.

$$U(hkl) = \sum_{j=1}^{N} n_j \{ exp \ 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \}$$

$$n_j = \frac{z_j}{\sum_{j=1}^{N} z_j}$$
(8)

- (7) ではどの原子の原子構造因子も $\sin heta/\lambda$ に対して同様な変化をすると仮定しており、
- (8) では各原子が(1) の場合と異なって球対称を持ち、お互に分離していることを前提としている。第一の仮定は単位格子内に存在する原子の原子番号が甚だしく異ならない場合には不当なものでなく、第二の前提も実際上差支ないことが多い。

Harker, Kasper ²⁾ は Cauchy の不等式

$$|\sum_{j=1}^{N} a_j b_j|^2 \le (\sum_{j=1}^{N} |a_j|^2) (\sum_{j=1}^{N} |b_j|^2)$$
(9)

を利用して、U(hkl) 間に成立する多くの不等式を導いた。たとえば対称中心がある場合、(9) において、 $a_j = \sqrt{n_j}$ 、 $b_j = \sqrt{n_j}$ cos $2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ とおくと、

$$U^{2}(hkl) \leq \frac{1}{2} \{1 + U(2h, 2k, 2l)\}$$
(10)

が得られ、これは(6)に対応する。一般に U には結晶内に含まれている原子についての知識を使っていないで、幾何学的因子のみになっているから,F や u に対する式より制限は強いと考えられる。対称中心の他、回転軸、らせん軸などの対称要素の存在を考慮に入れて多くの不等式関係を導くことができる。例として単斜晶系の場合,二三の対称要素の存在に対して導かれる不等式をあげておく 10 。

対称要素* 不 等 式
$$U^{2}(hkl) \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}U(2h, 0, 2l)$$

$$m(\overline{2}) \qquad U^{2}(hkl) \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}U(0, 2k, 0)$$

$$2_{1} \qquad U^{2}(hkl) \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(-1)^{k}U(2h, 0, 2l)$$

Harker-Kasper の不等式の中で、実際上もっともよく使われるのは、対称中心の存在を 仮定して導かれる次の式である。

$$\{U(hkl) \pm U(h'k'l')\}^2 \le \{1 \pm U(h+h',k+k',l+l')\} \{1 \pm U(h-h',k-k',l-l')\}$$
 (11) 符号同順

一般に多くの対称要素の存在を考慮に入れて導かれる不等式は制限力が強いものである. MacGillavry ¹¹⁾ は群論を用いて Harker-Kasper の不等式を美しい形式で導いた.

Gillis 12)は Harker Kasper の結果を拡張し Cauchy の不等式以外の多くの不等式より出発し,U(hkl) 間の不等式を導いた。また岡谷,仁田 18)は(12)の不等式を用いて,U(hkl) の一次の項のみを含む一次不等式を導いた。

$$\left|\sum_{j=1}^{N} a_{j} b_{j}\right| \leq \frac{1}{2} \left\{ \sum_{j=1}^{N} |a_{j}|^{2} + \sum_{j=1}^{N} |b_{j}|^{2} \right\}$$
 (12)

たとえば m を任意の正の実数として,

$$a_j = \sqrt{n_j} \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j), \quad b_j = \frac{\sqrt{n_j}}{m}$$

とおけば,

$$4 m |U(hkl)| \le 2 + m^2 + m^2 U(2h, 2k, 2l)$$
 (13)

が得られる。このようにして多くの不等式関係が得られるが,これを(10),(11)のような Harker-Kasper の不等式と比較すると,岡谷,仁田の不等式は一次の項のみを含むため,不等式の両辺を計算して比較するとき便利ではあるが,U(hkl) の符号に対する制限の強さは Harker-Kasper の不等式の方が有力である 14)。それは次の一般的関係より容易にわかるであろう。

$$\left| \sum_{j=1}^{N} a_{j} b_{j} \right| \leq \left(\sum_{j=1}^{N} |a_{j}|^{2} \right) \left(\sum_{j=1}^{N} |b_{j}|^{2} \right) \leq \frac{1}{2} \left(\sum_{j=1}^{N} |a_{j}|^{2} + \sum_{i=1}^{N} |b_{j}|^{2} \right)$$
(14)

以上述べたような多数の |F(hkl)| あるいは |U(hkl)| の値だけを知って,その位相角を決定しようとする直接法は,結晶内の電子密度分布 $\rho(xyz)$ が常に正または 0 で決して負にならないという条件がそのフーリェ係数 F(hkl) の絶対値や位相にある制限を加え,それを利用することによって位相角が決定できるのではないかという考え方にもとづいている。この点をあきらかにするために,簡単な一次元の電子密度分布(15)を考えよう。

$$\rho(x) = \frac{1}{a} \sum F(h) exp(-2\pi i h x)$$
 (15)

(15) のフーリェ係数 F(h) は (16) で与えられる.

^{*} 対称要素は座標原点を通過する。unique axis は b軸.

$$F(h) = a \int_0^1 \rho(x) exp(2\pi i h x)$$
 (16)

フーリェ級数が非負であるため、その係数に加えられる必要かつ十分な条件はいわゆる Herglotz の定理 15 16 として知られており、Karle、Hauptman はそれと同等な計算を(16) について行い、

$$D = \begin{vmatrix} F(0) & F(-\varepsilon_1) & F(-\varepsilon_2) \cdots & F(-\varepsilon_n) \\ F(\varepsilon_1) & F(0) & F(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdots & F(\varepsilon_1 - \varepsilon_n) \\ \vdots & & & & \\ F(\varepsilon_n) & F(\varepsilon_n - \varepsilon_1) & F(\varepsilon_n - \varepsilon_2) \cdots & F(0) \end{vmatrix} \le 0$$
(17)

を得た。ここに ε_i は互に異なった面指数で 0 でないものとする。また n は任意の整数である。細谷 17 は (17) とは異なって電子密度分布の極大の大きさに制限を与える新しい式を導いて位相角に対する制限の強さを検討した。

さて(17)にもどって,たとえば n=2, $\epsilon_1=h_1$, $\epsilon_2=h_1+h_2$ とおき, 行列式を展開して少し計算を行うと*

$$\left| F(h_1 + h_2) - \frac{F(h_1)F(h_2)}{F(0)} \right| \leq \frac{\left| F(0) \quad F(\bar{k}_1) \right|^{1/2} \times \left| F(0) \quad F(\bar{k}_2) \right|^{1/2}}{F(0)} \tag{18}$$

が得られる。ここで座標原点が対称中心であることを仮定すると、 $F(h)=F(\overline{h})$ であるから、(18) において $h=h_1=h_2$ とおけば、

$$\left| F(2h) - \frac{F^2(h)}{F(0)} \right| \le \frac{F^2(0) - F^2(h)}{F(0)}$$

すなわち

$$\{u(h)\}^2 \le \frac{1}{2}\{1 + u(2h)\}$$
 (19)

が得られる。これは(6)に他ならない。(17)から多くの不等式が導けるが,n の値の大きいものは構造解析には用いられないけれども, 理論的には重要である。Goedkoop $^{18)}$ は Karle,Hauptman の結果を詳論し,それに対称要素を導入する方法を示した。また原子の電子密度分布が独立で互に重なり合いがないときには,後述するような等式関係も導き出せることを示した。

一方田口,納,小田等^{19) 20)} は行列理論を用いて,今までに知られている種々の不等式を理論的に美しく導いた.

さて、このように数多くの不等式関係が導かれたが、これらの不等式を実際に利用する場合には、なるべく少数の異なった U(hkl) を含み、かつ制限力の強い不等式を利用することが望ましい。 de Wolff および Bouman^{21) 22)} はこの見地から、他のあらゆる不等式がすべて代数的に導けるような基本不等式を求めた。次に対称中心がある場合の基本不等式を掲げておく。

$$2 U^{2}(hkl) - 1 \le U(2h, 2k, 2l)$$
 (20) (6)と同じ $\{U(hkl) \pm U(h'k'l')\}^{2} \le \{1 \pm U(h+h',k'+k,l+l')\} \{1 \pm U(h-h',k-k',l-l')\}$ (21) (11)と同じ

^{*} 原著を参照されたい. 文献 8,

$$\{U(h+h',k+k',l+l') - U(h-h',k-k',l-l')\}^{2}
 \leq \{1 - U(2h,2k,2l)\}\{1 - U(2h',2k,2l')\}
 \tag{22}$$

以上の式を基本として、多数の異なったU(hkl)を含む不等式が多く得られるが、誘導された式は実際にはあまり役に立たない。むしろ基本不等式自体が有効である。

2. 不等式の用い方

空間群が決定したならば、どの不等式を用いるのがもっとも合理的であるかは難しい問題で、P1PI、以外には組織的な研究は行なわれていない。しかし次のことは一般に言えるであろう。不等式中に含まれる U(hkl) の種類は少いほど便利であり、実際上もっとも有効なものは次に示す U の間に成立する不等式が多い。

U(hkl), U(h'k'l'), U(2h, 2k, 2l), U(2h', 2k', 2l'), U(h+h', k+k', l+l'), U(h-h', k-k', l-l')

不等式はより一層有力なものを使うことがのぞましいが、最初の中は制限力はゆるやかでも使いやすい簡単な式たとえば一次不等式を試みるのもよいであろう.

一般に構造因子の位相角は結晶内の原子配列のみによって定まるものでなく、原点の選び方に基づく符号の任意性をあらかじめ検討しておくことが肝要である. 20 $^{$

実際に不等式を適用して見ると、(6) の例のように u (あるいは U) の符号が直ちに決まるものは少く、たとえばある符号が他の二つの符号の間の関係式の形で得られることが多い。例をあげると、(21) において、

|U(hkl)|=0.7, |U(h'k'l')|=0.5, |U(h+h', k+k', l+l')|=0.6|U(h-h', k-k', l-l')|=0.3

とする. もし S(hkl)=S(h'k'l')* とすれば、上の符号をとって、

 $1.2^2 \le \{1 + S(h+h', k+k', l+l') \times 0.6\} \{1 + S(h-h', k-k', l-l') \times 0.3\}$

故に

S(h+h', k+k', l+l') = S(h-h', k-k', l-l') = 1

となり、また S(hkl) = -S(h'k'l') とすれば、下の符号をとって S(h+h', k+k', l+l') = S(h-h', k-k', l-l') = -1

が得られる. これを綜合して結論は

S(h+h', k+k', l+l') = S(h-h', k-k', l-l') = S(hkl)S(h'k'l') (23)

となる。 (23) において,(hkl),(h'k'l') の何れか一つが,(h+h', k+k', l+l') あるいは (h-h', k-k', l-l') と結晶の対称要素によって関係づけられているために,相互の符号の変化がわかっておれば符号は直ちに決定する。この種の結論はまず $Grison^{26}$ によって検討され表の形にまとめられた。しかし(21)の形の不等式は図表にすれば甚だわかりやすくなる 27 。

いま

 $|U(hkl)| \pm |U(h'k'l')| = k$ 1 + |U(h+h', k+k', l+l')| = X

^{*} S(hkl) は U(hkl) 従って F(hkl) の符号を意味する.

1 + |U(h-h', k-k', l-l')| - Y

とおくと, (21) は

$$XY \ge k^2$$
 (24)

と書け、(24)によって許される範囲は直角双曲 線 $XY=k^2$ の正の側にある (第1図).

 $v \neq k$, |U(h+h', k+k', l+l')|, |U(h-h', k+k', l+l')|k-k', l-l')」の価を知って、可能なすべての符 号の組合せに対応する X, Y の位置をA, Bの 如く記入し, 許される符号の組合せを知ることが できる. 詳しくは原論文を参照されたい。

D:

第1図 不等式(21)の図表による表現

2. 不等式適用の限界

たとえば(6)を用いて符号を決定し得るために

は |U(hkl)| が $\sqrt{0.5}$ より大であればよいが、このように U の締対値が武程度以上に大き くないと符号を決定することができない. これは |U| が大であればあるほど +U と -Uの差が大となり判別しやすくなるからである。従って不等式適用の限界を知るにはU(hkl)の値がどんな分布をするかしらべる必要がある.いま簡単のため、単位格子内に同様の原子 が N 箇含まれているとする。Wilson の統計によれば 28 、N が大きいときには、U の値は その平均値0の周囲に標準偏差 $\sigma=\sqrt{\bar{v}}^z=\sqrt{\sum\limits_{i=1}^N n_i}=rac{1}{\sqrt{N}}$ の正規分布をなす。 すなか

ち、一般にU の絶対値の大きい反射は少いと言える。たとえば|U| が 1.65σ すなわち、 $1.65/\sqrt{N}$ を越える |U| は全体の約 10%, 3.3σ を越えるのは難かに 0.1% か存在! ない。それ故複雑な構造でNが大きくなるほど不等式の執用が少くなることが予想される。 この事実は Hughes²⁹⁾ の定量的な考察によって明らかにされた。 実際上(11) ハトき式が 有効なのはだいたい単純単位格子内の原子数が25 簡前後の結晶までである。(第一書 ※顧)

4. 等 式 法

いくつかのユニタリー構造因子間に成立する等式関係を利用して、構造因子の符号を決定 しようとする試みは、古くは Ott³⁰⁾、Banerjee³¹⁾、Avrami³²⁾ によって初められた。その 後しばらくの間、大した発展は見られなかったが、最近不等式法の発展に奪って、参しい筆 式法が提出されるに至った。ここでは主に Sayre の二乗法と Zachariasen の主法を中心と して述べる.

Sayre の二乗法³²⁾

いま同一種類の原子より成る構造を考え、かつ各原子間には電子密度分をつ重なで合いざ ないとして、その電子密度分布 $\rho(xyz)$ を (25) であらわしたとする.

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum \sum F(hkl) exp\{-2\pi i (hx + ky + lz)\}$$
 (25)

ここで $\rho^2(xyz)$ で与えられる構造を考えるとそれは各原子座標が $\rho(xyz)$ と同じで、その

極大の高さは異なっている。故に $\rho^{\circ}(xyz)$ の構造因子 $F^{*q}(hkl)$ は F(hkl) と絶対値のあた。異なって位相角は同一である。 $\rho^{\circ}(xyz)$ は次のように書ける。

$$\rho^{2}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F^{sq}(hkl) \exp\{-2\pi i (hx + ky + lz)\}$$
 (26)

(25) を二乗し(26) と係数を比較して次の関係式が得られる.

$$F^{sq}(hkl) = \frac{1}{V} \sum_{h'k'l'} F(h'k'l') F(h-h', k-k', l-l')$$
 (27)

ho(xyz), $ho^{\circ}(xyz)$ における原子構造因子をそれぞれ f, $f^{\circ \circ \circ}$ とすると,(27)より $F(hkl) = A_{\circ} G(hkl)$

$$A_{s} = \frac{f}{f^{sq}}$$

$$(28)$$

$$G(hkl) = \frac{1}{V} \sum_{h'k'l'} F(h'k'l') F(h-h', k-k', l-l')$$

が得られ、これが等式法の基本式である。故に対称中心のある構造では、F(hkl) の行う。はG(hkl) の符号で定められる。f がわかっているから f^{sq} は容易に計算できるので、(28) は各構造因子の位相以外はすべて既知の量である。

一見したところ (28) は符号の決定にあまり役立たないように見えるが、Sayre はこの式が実際に有効であることを示した。(第一表例 9) たとえば、(28) 右辺の一項 F(h''k''l'') × F(h-h'', k-k'', l-l'') が非常に大きく、右辺の求和の符号はこの一項のみによって支配されるときには、

$$S(hkl) = S(h''k''l'')S(h-h'', k-k'', l--l'')$$
(29)

あるいは書き変えて

$$S(h+h', k+k', l+l') = S(hkl)S(h'k'l')$$
 (30)

が成立する。この種の関係をいくつか集めると、それを解いて符号を決定することができる。しかしその可能性は、構造における F(hkl) の大きさの分布に関係しているから、必ずしもいつも成功するとは限らない。故に (28) のみを用いて符号の決定を行うよりは、あらかじめ不等式法によって符号の決定を行っておき、不十分な点を等式法で補う方がはるかに有効であることは言うまでもない 34 (第一表例 14) 実際に等式法を適用する時には等式関係を表の形にすると便利である 35 86 87 .

(30) の関係は、F(hkl)、F(h'k'l')、F(h+h', k+k', l+l') の符号が不性 支上によって 結論されない場合でも成立することは実例において認められている。この事実に関しては Cochran³50 および Hughes³50 が説明を与えており、また(30)が成立する統計的確率。計算されている 400410 。これらの等式関係のもつ意味は Lipscomb、 飼習やによって意気的な 明快な形式で示された。

要するに不等式を適用した場合,不等式を満足する符号の組合せが,いくつかあつた時でも,不等式が楽に成立する組合せほど,それが実現する確率が大きいことを意味している.この意味において,等式法はある程度不等式法の拡張になっていると考えてよい.

$$F(hkl) = A_s \cdot G(hkl) + B_s \cdot H(hkl)$$

ただし,

 $H(hkl) = \frac{1}{V^2} \sum_{h'k'l'} \sum_{h''k''l''} F(h'k'l') F(h''k''l'') F(h+h'+h'',k+k'+k'',l+l'+l'')$

(31)

H(hkl) は $\rho^s(xyz)$ のフーリェ係数で、 B_s は $\rho^s(xyz)$ に対する (28) の A_s に相当する係数である。(第一表例15)

Zachariasen の方法*4)

Zachariasen は恆等式 (32) より出発して、ユニタリー構造因子間に成立する別の等式 (33) を導いた.

$$|\sum_{j} a_{j}b_{j}|^{2} = \sum_{j} |a_{j}|^{2} \sum_{k} |b_{k}|^{2} - \frac{1}{2} \sum_{j} \sum_{k} |a_{j} a_{k}|^{2} \{U(hkl) \pm U(h'k'l')\}^{2} = 1 - D_{hkl,h'k'l'} + U(h+h', k+k', l+l') \ U(h-h', k-k', l-l') \pm \{U(h+h', k+k', l+l') + U(h-h', k-k', l-l)\}$$
(32)

ただし

$$D_{hkl,h'k'l'} = 8 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} n_j n_j \Delta_{ij}$$

$$\Delta_{ij} = \begin{vmatrix} \cos \pi \left\{ (h+h')x_i + (k+k')y_i + (l+l')z_i \right\} & \cos \pi \left\{ (h-h')x_i + (k-k')y_i + (l-l')z_i \right\} \\ \cos \pi \left\{ (h+h')x_j + (k+k')y_j + (l+l')z_j \right\} & \cos \pi \left\{ (h-h')x_j + (k-k')y_j + (l-l')z_j \right\} \end{vmatrix}^2$$

……正号をとったとき、負号のときは Δ_{ij} は \cos を \sin におきかえた式が成立する.

U(hkl) の分布において、 ρ が小さい時には $D_{hkl,h'k'l'}$ の平均値はほとんど 1 になる。 故に Zachariasen は、

$$\{|U(hkl)|+|U(h'k'l')|\}^{2} \sim S(hkl)S(h'k'l') \times U(h+h', k+k', l+l') + U(h-h', k-k', l-l')\} + U(h+h', k+k', l+l') \times U(h-h', k+k', l-l')$$
(34)

が統計的な意味で成立するとした。 (34) より |U(hkl)|, |U(h'k'l')|, |U(h+h'), k+k', l-l') がすべて大きい値, たとえば U(hkl) の標準偏差の 1.5 倍を越えている時は,不等式で結論が出せない時でも

$$S(h+h', k+k, l+l') = S(hkl)S(h'k'l')$$
 (35) が出て来る.

(35) の両辺に
$$S(h'k'l')$$
 を掛けて、多くの異なった($h'k'l'$)について平均すると
$$S(hkl) = \overline{S(S(h'k'l')S(h+h', k+k', l+l'))^{h'k'l'}}$$
 (36)

が得られる. 小さい添字は h'k'l' につき平均することを意味する. これが Zachariasen の 等式法の基本式である*. こうして (36) が満足されるような符号の組合せで、self-consistent なものを見出すのが目標である. すなわち、あらかじめ不等式法によっていくつかの 符号を定めておく. この中には未定のパラメーターを含んでいて差支ない. これを出発点として (36) によって符号をきめて行くのである. (第一表例 12, 13) Zachariasen の方法は

^{*} Zachariasen の計算には少し誤りがあることが指摘された. L. R. Lavine, Acta Cryst. 5, 846 (1952).

上に記したように計算に一部誤りがあり、必ずしも正しい結果を与えないことに注意しなければならない^{44) 46)}.

ここで Sayre の2乗法と Zachariasen の方法とを比較して見よう。(28) と (36) を較べると, (28) は右辺 G(hkl) 中に F(h'k'l') F(h-h',k-k,l-l')* という重価が附せられている点が異なっている。

この点に関連して、Cochran、Woolfson 等41) は (36) の代りに

$$S(hkl) = \overline{S\{U(h'k'l')U(h+h'+k+k', l+l')\}^{h'k'l'}}$$
(37)

を用いる方がより一層厳密な取扱ができることを示した.

この他 $Cochran^{47}$ は多数の F(hkl) 平均を含む等式を導いている.

次に直接法によって解析を行う際、電子計算機 (EDSAC) を用いた試みについて述べる 49 これもさきに述べたとおり $\rho(xyz)$ が非負であるという条件が根底となっている。

たとえば電子密度投影

$$\rho(xy) = \frac{1}{A} \sum S(hk \, 0) |F(hk \, 0)| \cos 2\pi (hx + ky) \tag{38}$$

において、|F(hk0)| の符号の種々の組合せに対し $\rho(xy)$ を計算すると、正しい構造は負の部分を少しも含まないはずである。|F(hk0)| の項数が全部でなくて、絶対値の大きい主要な反射のみで合成した電子密度分布についても、この条件は緩和されるだけで、やはり負の部分が少しでも少い方が正しい構造を与えると考えられる。 $\rho(xy)$ が平均して正の領域をどの程度含むかは

$$\phi \equiv \int_{A} \rho^{3}(xy)dA = \frac{1}{A^{2}} \sum_{hk} \sum_{h'k'} F(hk\,0)F(h'k'\,0)F(h+h',\ k+k',\ l+l')$$
(39)

の大きさで与えられ、 ϕ が大きいほど正の領域を多く含むものである。故に正しい符号の組合せを判別するには、一般に次式で示される χ の値の大きいものを選ぶと目的を達することができる。

$$\chi \equiv \sum_{hkl} \sum_{h'k'l'} U(hkl)U(h'k'l')U(h+h', k+k', l+l')$$
(40)

そこで、計算機によって、主要な反射に対し付せられたあらゆる符号の組合せについて、 (40) を計算し、 χ がある程度以上大きい組合せをいくつか選び出す。 その中の優劣を判定するには

$$\psi_0 = \sum_{hkl} |\{ \sum_{h'k'l'} U(h'k'l')U(h+h', k+k', l+l') \}|$$
(41)

ただし hkl の求和は U(hkl) の絶対値の小さい (hkl) についてのみ行う。 によって ψ_0 を計算し、 ψ_0 の小さい組合せを選定するという方法である。詳細は原論文を 参照されたい。(第 1 表例16, 17, 18)

(41) の如く、どの符号の組合せがより確実らしい構造を与えるか判別する方法は他にも 提案されている⁴⁹⁾・

^{*} 対称中心があれば、h'、k'、l' を $\bar{h}'\bar{k}'\bar{l}'$ とおいて、この重価は $F(h'k'l')\cdot F(h+h',k+k',l+l')$ と書ける.

5. 統計的方法

統計的方法は次の考え方に基礎をおいている³⁰. 結晶からの X 線の反射強度に関して何等の予備知識がない場合には、非対称単位中のどの原子もある任意の位置を占める確率はすべて相等しいと考えて差支ない。すなわち原子の位置は対称要素によって支配されつつ一様にかつ互に独立に分布していると考えることができる。 しかしいま実験が行なわれて X 線反射強度がいくつか観測されたとすると、もはや原子がある特定の位置を占める確率は一様でない。その結果構造因子がある絶対値ならびに位相角をもつ確率を計算して見ると最初何等の予備知識がなかったときに較べて当然変化しているはずである。このとき、十分多数の反射強度が観測されていたとすると、ある任意の構造因子がある特定の値をとる確率は観測値のみに関して定まり、最初の仮定(この場合は一様な分布をするとしたこと)によらないという考え方である。

いま対称中心のある構造を考え、非対称単位中のすべての原子が単位格子内のあらゆる位置を等しい確率で占めているとする。このときある一つの構造因子 F(hkl) が A, A+dA なる範囲にある確率が P(A)dA で与えられるような確率密度函数 P(A) を考える。 Karle, Hauptman³ によれば P(A) は次式で与えられる。

$$P_{1}(A) = \sqrt{\frac{n}{2\pi m_{2}\sigma_{2}}} exp\left(-\frac{A^{2}n}{2m_{2}\sigma_{2}}\right) \left\{1 - \frac{n\sigma_{4}(3m_{2}^{2} - m_{4})}{2 \cdot 4m_{2}^{2}\sigma_{2}^{2}}\right\} \times \left(1 - \frac{2nA^{2}}{m_{2}\sigma_{2}} + \frac{n^{2}A^{4}}{3m_{2}^{2}\sigma_{2}^{2}}\right) \cdots \right\}$$

$$(42)$$

ただし

$$m_{\mu} = \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \tau^{\mu}(xyz, hkl) dx dy dz$$

$$\rho_{\mu} = \sum_{j=1}^{N} f_{j}^{\mu} \qquad \mu: 1, 2, 3, 4, \dots$$

au(xyz, hkl) は構造因子の形によって定まる三角函数である。

(42) の第一項は Wilson²⁸⁾ の得た結果と一致する. (42) は A の偶函数であるから,F(hkl) が正負何れの値をとる確率も相等しい.

次に同時密度函数 $P_1(A_1, A_2 \cdots A_m)dA_1 dA_2 \cdots dA_m$ を考える。これは $F(h_1 k_1 l_1)$, $F(h_2 k_2 l_2) \cdots F(h_m k_m l_m)$ がそれぞれ A_1 , $A_1 + dA_1$; A_2 , $A_2 + dA_2$; $\cdots A_m$, $A_m dA_m$ 等の範囲内にある確率の確率密度函数である。同時密度函数の例として、最も簡単な場合,すなわち $F(h_1 k_1 l_1)$, $F(h_2, k_2, l_2)$ に対する同時密度函数の計算例を示して見よう。

$$P_{1}(A_{1}, A_{2}) = \frac{exp\left(-\frac{A_{1}^{2}}{2 m_{20} \sum_{1}^{N} f_{j1}^{2}} - \frac{A_{2}^{2}}{2 m_{02} \sum_{1}^{N} f_{j}^{2}}\right)}{2\pi \left(\frac{m_{20}}{n} \sum_{1}^{N} f_{j1}^{2} \cdot \frac{m_{02}}{n} \sum_{1}^{N} f_{j2}^{2}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\times \left\{1 + \frac{m_{12}}{2 m_{20}^{\frac{1}{2}} m_{02}} \cdot \frac{n^{\frac{1}{2}} \sum_{1}^{N} f_{j1}^{2} \cdot f_{j2}^{2}}{\left(\sum_{1}^{N} f_{j1}^{2}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{1}^{N} f_{j2}^{2}} \frac{A_{1}}{n^{\frac{1}{2}} \left(\sum_{1}^{N} f_{j1}^{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\sum_{1}^{N} f_{j1}^{2}\right)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{A_{2}^{2}}{n^{\frac{1}{2}} \sum_{1}^{N} f_{j2}^{2}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{A_{2}^{2}}{n^{\frac{1}{2}} \sum_{1}^{N} f_{j2}^{2}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ただし $m_{\mu\nu} = \int_0^1 \int_0^1 \tau_1^{\mu}(xyz \, h_1 k_1 l_1) \tau_2^{\nu}(xyz \, h_2 k_2 l_2) \, dx dy dz$ で、式中の n は空間群における一般同価位置の数である。

ここで $|F(h_2k_2l_2)|^2$ すなわち A_2^2 が与えられたとすると、(43)は A_1 に対する確率密度函数である。このとき、もし m_{12} ± 0 になるような $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$ の組を選んでおけば、(43)より導かれる $P(A_1)$ は偶函数でないから、 $F(h_1k_1l_1)$ が正の符号をもつ確率はもはや $\frac{1}{2}$ ではない。この確率は(43)より容易に計算することができる。

同様にして F(hkl) が三つ以上の場合の同時密度函数を導くことができる。このようにして、F(hkl) の符号が正になる確率を多数の他の F(hkl) の函数として導くことができるので、最初は与えられた |F(hkl)| のみを用いて、確率を計算し、符号の決定したものが出れば順次計算に繰り入れて、逐次近似で各構造因子の符号を計算してゆく。Karle、Hauptmanの方法は、その後更に発展させられ 50 51 、各種の空間群について符号を決定する手続が発表されている 52 55 。 また対称中心のない構造に対する統計的方法も研究されている 54 55 .

同じ原理にもとずいた計算は Bertaut⁵⁶⁾, Klug⁵⁷⁾, Vaughan⁵⁸⁾ によっても行なわれた. 統計的方法は実際いくつかの例(第1表例 19,20,21,22)について成功をおさめているが,しかしこの方法に関しては多くの批判があり,その妥当性や有効性が論じられている^{59) 50) 46)}.

また統計的方法と不等式法,等式法との関連が論ぜられたが,結局今のところでは,統計的方法は不等式法,等式法と同程度の効力しか期待できないという意見がある^{60,46)}.

第1表に、直接法によって解析に成功した例をいくつか選び出して掲げておく.

単位格子中に 含まれる化学 式単位の数 文献 No. 物 皙 11 1 士 空間群 方 法 1 デカボラン C_2/α HK 8 61 B₁₀H₁₄ トロポロン塩酸塩 2 $P2_1/c$ C7H5O(OH)·HCI 4 HK 62 3 四ヨウ化セシウム Cs_2I_8 $P2_1/a$ 2 HK 63 4 ホルムアミドオキシム CH₄N₂O $P2_{1}2_{1}2_{1}$ HK 64 4 $P2_1/\alpha$ 2 5 ヂホルミルヒドラジン OHC-HN-NH-CHO HK 65 6 $P\bar{1}$ 4 HK 66 チオ沃化リン の他 HK を使った例は 多数ある。 OC(NH₂)₂·H₃PO₄ PbcaON 7 8 67 リン酸尿素 C4,22,ON 13,23 8 硫酸エチレンジアミン CH2(NH2)2·H2SO4 S $P2_{1}2_{1}2_{1}$ 33 9 4 ハイドロキシプロリン C5H0NO2 S 68 10 $P2_{1}2_{1}2_{1}$ 4 クロセリン塩酸塩 C₂N₂O₂·HCl S P_{21}/a 4 69 11 シアン化ナトリウム二水化物 NaCN · 2H2O $P2_1/\alpha$ 12 Z44 12 メタホウ酸 HBO₀ $P2_1/c$ 4 Z70 13 αーピリメン酸 HOOC(CH₂)₅COOH $P2_{1}2_{1}2_{1}$ 4 S.HK 71 14 L-ゲルタミン C5H10O4N2 $P2_{1}2_{1}2_{1}$ 4 49 15 r-キシローズ C5H10O5 $\begin{array}{c} -AsMe_2 \cdot CH_2 - \\ -AsMe_2 \cdot CH_2 - \end{array} \cdot Br_2$ CD アルソニウム二臭化物 48 16 Fdd216 CD (NH₂)₂CN·NO₂ 48 17 ニトログアニジン

 $C_{10}H_{17}N_3O_6S$

18

グルタチオン

 $P2_{1}2_{1}2_{1}$

4

CD

72

第一表 直接法による研究例

No.	物	質	化	学	式	空間群	単位格子中に 含まれる化学 式単位の数	方 法	文献		
19	コレマン石		CaB ₃ O ₄ (0	OH) ₃ ·7	'H ₂ O	$P2_1/a$	4	St	73		
20	マイヤーホーフ	ァー石	2CaO·3B	₂ O ₃ ·7F	I ₂ O	$P\overline{1}$	1	St	74		
21	チタン酸カルシ	ウム	CaTi ₂ O ₄			Bbmm	4	St	75		
22	p-p'ジメトキシ	ベンダフェノン	CH ₃ O·C ₆ H	I ₄ ·CO·C	C ₆ H ₄ OCH ₃	$P2_1/\alpha$	8	St	76		
F	HK Harker-I	<u> </u>	1	Z	Zach	ariasen O	方法				
-	Olrows M	itte OFF		CD Cochran-Douglas の支法							

HKHarker-Kasper の不等式ZZachariasen の方法ONOkaya-Nitta の不等式CDCochran-Douglas の方法SSayre の二乗法St統計的方法

表を見渡して感ずることは、直接法は重原子法と相補的関係にあって、単位格子内に含まれる原子はすべて同種か、あるいは原子番号の似たものに限られる時に効力を発揮するということである。直接法が提出される以前は、結晶が重原子を含まないとき、たとえば有機化合物の場合には、パタソン函数の解釈は必ずしも容易でなく、結局は化学構造を仮定し、どこかで試謬法によらなければならなかった。それ故直接法は、化学的な予備知識なしに構造解析を行い得る可能性を開いた点で誠に重要な意義をもっている。これは従来の如く純有機化学的方法によらず有機化合物の構造を決定する新しい方法の一つである。

この点で特にデカボラン $B_{10}H_{14}$, L-グルタミン $C_{2}H_{5}(NH_{2})\cdot(CONH_{2})COOH$, ポリョウ化セシウム $Cs_{2}I_{8}$ などの構造解析は注目されてよいと思う.

以上述べたように直接法は最近約10年間に大きい進歩を遂げた. しかし漸く実用の域に達したのは、対称中心のある構造に対する構造因子の符号の決定だけであって、位相角の決定に対しては、どの直接法もほとんど実用価値はないと言える. この場合にはむしろ重原子法を用いる方がよく. 異常分散を利用する方法が更に発展させられねばならないであろう.

また第一表の例以外に多くの実例をしらべて見ると、不等式、等式のみによって成功した 例は必ずしも多くなく、その他の方法と併用して成功した例が非常に多いことに気がつくで あろう.

また、不等式法、等式法によって符号を決定するとき、どの場合にも適用できる一定した 手続が提出されるには至っておらず、個々の場合に従って、もっとよい方法を考えて行かな ければならないのが大きい欠点であろう。また直接法が不成功に終った例は未発表のものを 入れると相当多くあることも注意すべきである。

要するに phase problem の完全な解決は、将来のことに属すると言える。今後一層の発展が望まれる。

本稿の執筆に当っては、 仁田勇編 X 線結晶学下巻に掲載予定の大阪大学理学部桜井帰一氏の原稿が非常に参考になった. 快く原稿を貸与せられた同氏の御好意に対して、厚く御礼を申上げる. また原稿を通読され、種々貴重な御助言を賜った物性研究所細谷資明氏に深く感謝する次第である.

文献

綜報:渡辺得之助, X線 8, 9(1954).

1) W. L. Bragg, Chemistry 22, No. 2, 26 (1948).

- 2) D. Harker, J. S. Kasper, Acta Cryst. 1, 70 (1948), J. Chem. Phys. 15, 882 (1947).
- 3) H. Hauptman, J. Karle, Solution of the Phase Problem I. The Centrosymmetric Crystal, A. C. A. Monograph No. 3 (1953). その他多数の報告がある.
- 4) M. J. Buerger, J. Appl. Phys. 17, 579 (1946).
- 5) たとえば, M. J. Buerger, Vector Space and its Application in Crystal-Structure Investigation, J. Wiley (1959).
- 6) 斉藤喜彦, 鉱物学雑誌 3, 273 (1957).
- 7) Y. Okaya, R. Pepinsky, Phys. Rev. 103, 1645 (1956).
- 8) J. Karle, H. Hauptman, Acta Cryst. 3, 181 (1950). その他 52), 53) 参照.
- 9) Y. Okaya, I. Nitta, A. C. A. Summer Meeting (1953).
- 10) International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, p 540, The Kynoch Press, England (1952).
- 11) C. H, MacGillavry, Acta Cryst. 3, 214 (1950).
- 12) J. Gillis, Acta Cryst. 1, 76, 174 (1948).
- 13) Y. Okaya, I. Nitta, Acta Cryst. 5, 564 (1952).
- 14) K. Sakurai, Acta Cryst. 5, 697 (1952).
- 15) G. Herglotz, Ber. sach. Ges. (Akad.) Wiss. 63, 501 (1911).
- 16) O. Toeplitz, Math. Ann. 70, 351 (1911).
- 17) 細谷資明, 日本物理学会 第14, 15年会講演 (1959, 1960).
- 18) J. A. Geodkoop, Acta Cryst. 3, 374 (1950).
- 19) I. Taguchi, S. Naya, Acta Cryst. 11, 543 (1958).
- 20) 小田孜,納繁男,田口稲男,第7回応用物理学関係連合講演会(1960).
- 21) P. M. de Wolff, J. Bouman, Acta Cryst. 7, 328 (1954).
- 22) J. Bouman, Acta Cryst. 9, 777 (1956).
- 23) Y. Okaya, I. Nitta, Acta Cryst. 5, 291, 687 (1952).
- 24) K. Lonsdale, H. J. Grenville-Wells, Acta Cryst. 7, 490 (1954).
- 25) H. Hauptman, J. Karle, Acta Cryst. 12, 93 (1959)
- 26) E. Grison, Acta Cryst. 4, 489 (1951).
- 27) K. Sakurai, Acta Cryst. 5, 546 (1952).
- 28) A. J. C. Wilson, Acta Cryst. 2, 318 (1949).
- 29) E. W. Hughes, Acta Cryst. 2, 34 (1949).
- 30) H. Ott, Z. Krist. 66, 136 (1927).
- 31) K. Banerjee, Proc. Roy. Soc. A 141, 188 (1933).
- 32) M. Avrami, Phys. Rev. 54, 300 (1938).
- 33) D. Sayre, Acta Cryst. 5, 60 (1952).
- 34) 桜井帰一, X線 8, 51 (1955).
- 35) M. M. Woolfson, Acta Cryst. 10, 116 (1957).
- 36) D. F. Grant, R. G. Howells, D. Rogers, Acta Cryst. 10, 489 (1957).
- 37) D. F. Grant, Acta Cryst. 10, 498 (1957).
- 38) W. Cochran, Acta Cryst. 5, 65 (1952).
- 39) E. W. Hughes, Acta Cryst. 6, 871 (1953).
- 40) M. M. Woolfson, Acta Cryst. 7, 61 (1954).

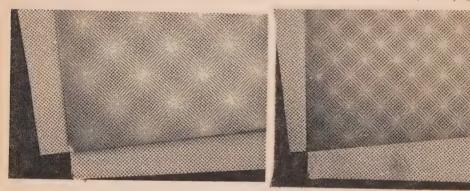
- 41) W. Cochran, M. M. Woolfson, Acta Cryst. 8, 1 (1955).
- 42) 飼沼芳郎, W. N. Lipscomb, 日本物理学会分科会講演 (1958).
- 43) M. M. Woolfson, Acta Cryst. 11, 277 (1958).
- 44) W. H. Zachariasen, Acta Cryst. 5, 68 (1952).
- 45) W. Cochran, Acta Cryst. 6, 810 (1953).
- 46) E. F. Bertaut, R. Pepinsky, Acta Cryst. 7, 214 (1954).
- 47) W. Cochran, Acta Cryst. 11, 579 (1958).
- 48) W. Cochran, A. S. Douglas, Proc. Roy. Soc. A227, 486 (1955), A243, 281 (1957).
- 49) M. M. Woolfson, Acta Cryst. 11, 393 (1958).
- 50) J. Karle, H. Hauptman, Acta Cryst. 6, 131 (1953).
- 51) H. Hauptman, J. Karle, Acta Cryst. 6, 136 (1953), 7, 369 (1954), 11, 149 (1958).
- 52) H. Hauptman, J. Karle, Acta Cryst. 10, 267 (1957).
- 53) J. Karle, H. Hauptman, Acta Cryst. 12, 404, 553, 590, 802, 846 (1959).
- 54) H. Hauptman, J. Karle, Acta Cryst. 9, 45 (1956).
- 55) J. Karle, H. Hauptman, Acta Cryst. 9, 635 (1956), 10, 515 (1957), 11, 264 (1958).
- 56) E. F. Bertaut, Acta Cryst. 8, 537, 544, 823 (1955), 9, 322, 455 (1956), 10, 670 (1957).
- 57) A. Klug, Acta Cryst. 11, 515 (1958).
- 58) P. A. Vaughan, Acta Cryst. 12, 981 (1959).
- 59) V. Vand, R. Pepinsky, Acta Cryst. 7, 451 (1954).
- 60) W. Cochran, M. M. Woolfson, Acta Cryst. 7, 450 (1954).
- 61) J. S. Kasper, C. M. Lucht, D. Harker, Acta Cryst. 3, 436 (1950).
- 62) Y. Sasada, K. Osaki, I. Nitta, Acta Cryst. 7, 113 (1954).
- 63) E. E. Havinga, K. H. Boswijk, E. H. Wiebenga, Acta Cryst. 7, 487 (1954).
- 64) D. Hall, F. J. Llewellyn, Acta Cryst. 9, 108 (1956).
- 65) Y. Tomiie, Chung Hoe Koo, I. Nitta, Acta Cryst. 11, 774 (1958).
- 66) D. A. Wright, B. R. Penfold, Acta Cryst. 12, 455 (1959).
- 67) R. V. G. Sundera-Rao, J. W. Turley, R. Pepinsky, Acta Cryst. 10, 435 (1957).
- 68) J. W. Turley, R. Pepinsky, Acta Cryst. 9, 948 (1956).
- 69) Marie-Thérèse le Bihan, Acta Cryst. 11, 770 (1958).
- 70) M. I. Kay, L. Katz, Acta Cryst. 11, 289 (1958).
- 71) W. Cochran, B. R. Penfold, Acta Cryst. 5, 644 (1952).
- 72) W. B. Wright, Acta Cryst. 11, 632, 642 (1958).
- 73) C. L. Christ, J. R. Clark, H. T. Evans, Acta Cryst. 7, 453 (1954), 11, 761 (1958);
 J. Karle, H. Hauptman, C.L.Christ, Acta Cryst. 11, 757 (1958).
- 74) C. L. Christ, J. R. Clark, Acta Cryst. 9, 830 (1956).
- 75) E. F. Bertaut, P. Blum, Acta Cryst. 9, 121 (1956).
- 76) I. L. Karle, H. Hauptman, J. Karle, A. B. Wing, Acta Cryst. 10, 481 (1957), 11, 257 (1958).

結晶モワレ

上 田 良 二* 飼 沼 芳 郎*

§1 モ ワ レ

二枚のこまかい網を重ねると、粗い網目模様が見える. これをモワレ (moiré) という.



第1図 モ ワ レ

第1図は二枚の網を僅かに回転して重ねた時に生ずるセワレである。この場合、こまかい網の格子常数を d、回転角を α とすると、モワレの格子常数 s は

$$s=d/\alpha$$
 (1)

となり、回転角を小さくすると、s が大きくなる。格子常数の僅に異る二枚の網を平行に重ねた場合も、モワレが現れる。この時は、それぞれの格子常数を d_1 、 d_2 とすると、モワレの格子常数 s は

$$s = d_1 d_2 / |d_1 - d_2| \tag{2}$$

で与えられる。二枚の網を互に傾けて重ねても、モワレを生ずる。以上は、格子に歪がない場合で、モワレにも歪がないが、重った網が歪んだ場合は、千差万別な模様を生ずる。重った。カーテンに見られるモワレは、時には波のように、また時には木目のように見える。風に揺られるカーテンのモワレは運動する波のようである。これが、本来の moiré である.

§2 結晶モワレ

1950年の秋、日立製作所中央研究所の光石、長崎両氏が、グラファイトの電子顕微鏡写真に、写真1のような縞模様を発見した。これが結晶のモワレだったのである。この場合、こ

^{*} 名古屋大学理学部

まかい二枚の網は、グラファイトの結晶格子である。当時、我々はモワレという言葉も知らなかったが、廻折理論の立場から、この縞が二枚の結晶の重りによると、解釈した(Mitsuishi、Nagasaki & Uyeda、1951)。これが結晶モワレの発見であった。その後、Seki(1951)は、セリサイトのモワレを観察し、これが回転によるものであることを、制限視野廻折、結晶外形などから、明らかにした。それ以後は、美くしいモワレが続々撮影され(Bargman et al. 1960)電子顕微鏡の花形になっている。

結晶モワレは、結晶の厚さに応じて、三次元の効果を示すが、この解説では、**簡単を旨と**して、二次元で説明し、最後に三次元に対する補足を述べる。

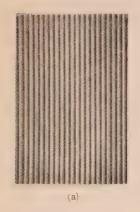
§3 モワレと結晶解析

モワレの「構造」は、こまかい網の「構造」によってきまるはずである。結晶構造はあまりにこまかくて、見えないが、結晶モワレは見えるところまで拡大できるから、モワレの構造から、結晶の構造解析ができれば面白い。Green & Weigle (1948) は、電子顕微鏡による結晶モワレの発見以前に、この問題を論じた。しかし、彼等は、モワレの強度分布から、パタソン函数がもとめられに過ぎぬとの結論に達し、それ以上、その研究を進めなかった。Dowell et al. (1956) は、模型によって、モワレが、パタソン函数になることを示した。

パタソン函数ならば、X線廻折でも得られるが、モワレには、なお研究に値する問題が残されている。Kainuma (1956) は、対称中心のない結晶に、二種の回転モワレがあることを指摘した。その一つは、二枚の結晶を、ほゞ平行に重ねた時、他は、ほゞ反平行に重ねた時に、生ずるものである。第2図(a)は、対称中心のない結晶の一次元模型、同図(b)はほぼ平行、(c)はほぼ反平行に重ねた場合のモワレである。(b)はパタソン函数で、non-polar であるが、(c)は反平行な結晶の convolution で、polar である。反平行モワレの構造因子は

$$|F_{hk0}|^2 \cdot exp(i \, 2\varphi_{hk0}). \tag{3.1}$$

で与えられる。こゝに、 F_{hk0} は結晶の構造因子、 φ_{hk0} はその位相である。 (3・1) によると、 $2\{\varphi_h+\varphi_{h'}+\varphi_{-(h+h')}\}$ を決定できるので、 $\{\varphi_h+\varphi_{h'}+\varphi_{-(h+h')}\}$ を附加常数0 または π を除いて、決定できる。Kambe (1957 a, b) によると、Kossel-Möllenstedt 像にお







第 2 図 対称中心のない結晶のモワレ

(a) 結晶の模型

(b) ほぼ平行に重ねた場合

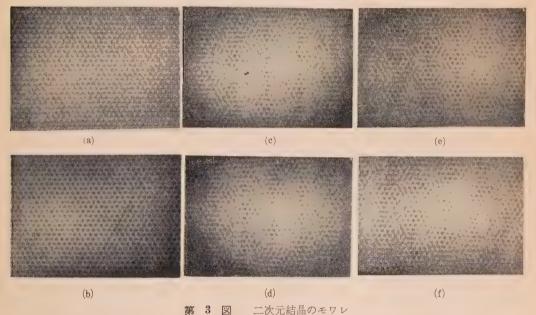
(c) ほぼ反平行に重ねた場合

ける同時反射から、この附加常数を決定できるので、二つの方法を併用すれば、原理的には、 位相角が完全に求められる.

構造の異る二枚の結晶を重ねて、モワレを作ることもできる。そのモワレの構造因子 F_h^M は

$$F_h{}^M = F_h{}^{(1)} \cdot F_h{}^{(2)} *$$
 (3 • 2)

で与えられる。こゝに、 F_h ($^{\circ}$)、 F_h ($^{\circ}$) は二枚の結晶の構造因子、 * は共軛複素数を示す。平行モワレがパタソン函数に対応し、反平行モワレが($3 \cdot 1$) で与えられるのは、 ($3 \cdot 2$) の特別な場合である。 ($3 \cdot 2$) が示すように、モワレは、二つの結晶の convolution に対応するのであるから、一方の構造が完全に知れていれば、 image seeking の方法で、他の結晶の構造を解析できる。この際、二つの結晶の格子常数を、モワレが出るようにえらぶ必要があるが、これは§5 に述べる写像によって、原理的には解決できる。構造が未知の三つの結晶 A, B, C があるとき、AB のモワレと、AC のモワレとから、A の構造を解析することもできる。



(b) ε , (c) (0, 0), (d) (ε , ε), (e) (0, ε), (f) (ε , $-\varepsilon$) [本文参照]

(3・2) 式の応用例として、第3図を示す。同図(a)は $F_hF_h'F_{-(h+h')}$ の位相角が0の、同図は(b)それが ε の結晶の模型である (Kainuma & Lipscomb, 1960)。同図(c)は(0、0)、(d)は(ε , ε)、(e)は(0、 ε)、(f)は(ε , ε) の組合せで作ったモワレである。これらを見ると、(0、0)と(ε , ε) のモワレは、(a)の構造と同様に、 $F_h^MF_h'^MF_{-(h+h')}^M$ の位相角が0であるが、(0、 ε) のモワレは、(b)と同様に、それが ε である。このことは、(3・2)を引用すれば直に証明できることである。なお(f)は二次元の反平行モワレである。

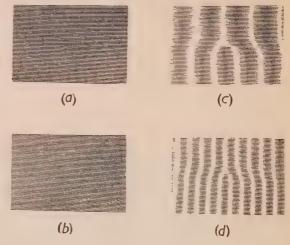
(a) 0,

§ 4 モワレ転位

写真 2 は,橋本氏のうつした Cu_sS の電子顕微鏡写真で,回転によるモワレが現れている. その中に,途中で止ったフリンデがある. 我々は,これをモワレ転位とよんだ (Hashimoto & Uyeda, 1957). モワレ転位は,二枚の結晶の何れかに,転位があることを,示している.

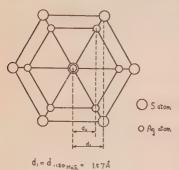
このことは、第4図によって、直観的に理解できる.結晶中の転位は小さくて見えないが、モワレにより、これを拡大して見ることが出来る.しかも、モワレの拡大率を如何に増しても、1ケの転位が、1ケのモワレ転位として、現れるのである.

しかし、その逆が成立しないことは注意を要する。すなわち、1ケのモワレ転位が、常に、1ケの転位を示すとは限らない。正負の転位の数が接近してあれば、その間隔かモワレの縞の間隔より小さい間は、モワレ転位としては現れない。モワレ転位は、その附近での、正負の転位の差し引きを示すに止るのである。



第 4 図 モワレ転位の模型 (a)と(b)とを重ねると, (c)または(d)が現れる. (b)は完全であるが(a)の中央附近に転位がある.

写真 2 は、自然に重なった結晶を、偶然の機会に促えたのであるが、Pashley、Menter & Bassett (1957) は、エピタクーを利用して、人工的に結晶を重ね、モワレ転位を観察した、彼等の用いた試料の代表的なものは、Pd/Au の二重膜である。これを作るには、真空蒸発法で、まづ金の単結晶膜を作り、その上にパラジウムを蒸着する。蒸着の時の条件を適当にすると、パラジウムの格子が、金の格子と平行になり、格子常数の差により、モワレを



dmoné = 17 4Å 第**5**図 モリブデナイトトの

d= d220A9

第5図 モリブデナイト上の銀の方 位配列

= 1.44 Å

生ずる.

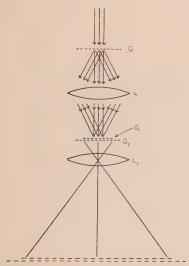
最近、我々も同種の実験をして、興味ある結果を得た (Kamiya & Ueda、1960 a). 我々の試料は、モリブデナイト (MoS_2) の膜の上に、銀を蒸着したもので、第5 図に示すような方位配列をとる。 MoS_2 と Ag との格子 常数の差から、約17 Å の間隔のモワレが期待される。写真3は Ag/MoS_2 の電子顕微鏡写真で、予期された17 Å の縞が現れている。縞の現れていない所は、まだ銀の着いていない所である。

この写真には、1,000 Å 程度の大きさの区域が見られ、 その中では縞が真直で等間隔であるが、その周辺には歪 が見られる。この区域は、各1ケの核から生長したもの で、境を接する際に、歪を生じたものと思われる。或る 境界線の上では、縞のずれが明瞭に見られる。これは、境界で銀の原子面が、互にずれていることを示している。結晶の核が、各々独立に出来るとすれば、このようなずれは、当然、期待されるものである。境界の上に、しばしばモワレ転位がある。また、銀のついていない部分のまわりに、ベーガーサーキットを作ってみると、その中にモワレ転位が生ずべきことがわかる。これは、各々の核から生長した銀の結晶が、完全には平行でないため、境界に転位を生ずることを示すものである。このような転位の生成機構は、Bassett & Pashley (1959) によって予想されたが、この写真は、それを裏書きしている。

以上、大まかな話をしたが、モワレは結晶不完全性の研究に有力な手段を与えるもので、今後も、発展するものと期待している.

§5 結晶を重ねずにモワレを作る方法

モワレによる結晶解析は、なお理論的興味の域を出ないが、モワレによる結晶不完全性の 研究はすでに実験的成果をあげている。もし、結晶を重ねないでモワレを出せれば、これら



第6図 結晶を重ねずにモワレを作る 方法

G₁:第1の結晶 G₂:第2の結晶

G₁': 第1の結晶の像

L1: 電子レンズ (ほぼ1:1)

L₂:電子レンズ(拡大)

の研究は、さらに発展すると思われる。これも全くの夢ではなく、理論的には可能である。すなわち、二枚の結晶を重ねるかわりに、電子レンズを用いて、第一の結晶の像を第二の結晶の上に作ればよい(第6図)。この方法によれば、レンズの拡大率を変化し、モワレを作るための格子常数の制約からのがれることが出来る。また、第一の結晶に完全なものを使えば、第二の結晶の転位や歪みを、間違いなく検出できる。さらに、レンズに適当な絞りや位相板を入れて、像の構造を調節することも出来る。

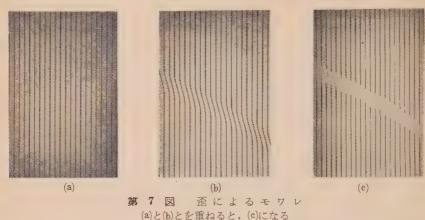
光の廻折格子では、上述のような方法が実験され、精密工作の分野で実用に供されているが(土井、田中、清水、1958)、結晶格子でこれを実現するのは容易でない。まづ、1Å程度の格子の像を作る電子レンズが必要である。電子レンズには球面収差があるが、これは予備的段階の実験には、差しつかいない。むしろ、像の振動を除くことが最大の困難と思われる。

以上で結晶と結晶の像とを重ねることを述べたが、結晶の像の代りに、干渉縞(Möllenstedt & Düker, 1956)

を使ってもよい. 言葉を変えていえば、結晶を、互に可干渉な電子線で、同時に照射することである. 従来の X 線や電子線の廻折は、一つの入射線を用いたが、これを多数の可干渉な入射線に一般化したらば、興味ある発展があるのではないかと思う。

§6 歪みによるモワレ

Hirsh を中心として (例えば Whelan, Hirsch, Horna & Bollmann, 1957), 電子顕 微鏡による転位の観察が発展していることは有名である。電子顕微鏡で転位が見えるのは、 考えようによっては、転位がモワレを作るからである。このような考え方は、層状結晶に対しては、特に便利である (Kamiya & Uyeda, 1960 b)。グラファイトやモリブデナイトのような結晶では、バーガースペクトルならびに転位線が層と平行で、転位網が作られている



場合が多い。そのような場合には、転位網の面で結晶を二枚に分け、その各々を二次元格子に模型化して考えることが出来る。第7図は、二枚の格子を重ねて、転位線を作る模型図である。転位線が文字通りの線として現れるのは、転位の歪が、転位線の附近に集中している場合である。歪が広い範囲に分布してしまうと、転位線はカーテンに見られるようなモワレになる。すなわち、歪によるモワレである。歪が集中しても、分布しても、質的な相異があるわけでないから、転位の像は、モワレの特別な場合だと、言ってよい。

写真4はモリブデナイト薄膜の電子顕微鏡写真である。この写真の右下には,一見して回転モワレと思われる二次元の網目が現われており,これが徐々に変化して,左上では,間隔の広い不規則な曲線の群と,その間をおゝう平行線とになる。転位論によると,回転は,らせん転位の格子であるので(Cottrell,1953;Read,1953),回転モワレのフリンデの一本一本を転位線と考えてよい。したがって,その延長の曲線も,当然,転位である。転位の見え方が,モワレの場合,平行線の場合,不規則な曲線の場合で異なるのは,三次元効果(§ 7)にもよるが,歪の分布状態によることも極めて大きい。

写真 5 もモリブデナイトであるが、 600° C の高温で撮影したものである。こゝに鮮やかに見える平行なフリンデは、シャーによるモワレと考えられる。二枚の布を重ねる際、その一枚に一様なシャーを与えると、この写真と類似のモワレが現れる。転位論によると、シャーは、らせん転位の平行な列であるから(Cottrell、1953)。このシャーモワレのフリンデはらせん転位を示している。フリンゲの巾が広い($\sim 500~\text{Å}$)のは、 歪が転位線に集中せず、一様に分布しているからである。 もし、シャーの歪が転位線に集中すれば、フンリデは、細い線となる。写真 4 の平行線も、恐らく、らせん転位の列であるが、こゝでは、細い線($\sim 100~\text{Å}$ の巾)になっている。

写真 5 の XX' の上でフリンデが屈折しているが、これは、この線を境として、シャトの強さが不連続的に変化していることを示している。また、BB' の上で、フリンデの位相がずれているのは $^*BB'$ が双型成分を持つ転位ですることを意味している(Hashimoto 1958、



写真 1 Antsaishi, Najasaki & Uveda, 1951)



写真 2 Cu₂S のモワレ転位 (Hashimoto & Uyeda 1957)

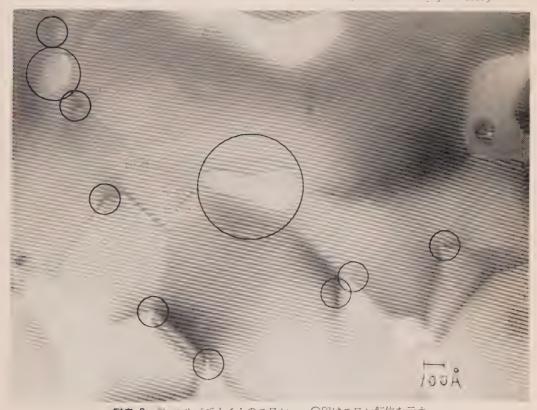


写真 3 . ニモリブデナイトのモワレ ○印はモワレ転位を示す (Kamiya & Uyeda, 1960 a)



F真 4 (Vyeda, 1960 B)

写真 5 モラ・ イイ・コ・マーモフン (Kamiya & Uyeda b)

Izumi, 1959).

§7 三次元効果

最後に,三次元効果について,簡単に補足する.

写真 2 は回転モワレであるが、一組の平行線のみで、写真 4 右下のような二次元の網目を作っていない。写真 4 上中央附近でも、一組の平行線のみが強い。 互に交わる二組の転位線があるのに、その一方のみしか現れないのは、三次元効果であり、写真 5 のシャーモワレとは本質的に異る。

よく知られていることであるが、三次元格子の網平面の像を出すためには、入射電子線の方向を適当にし、その網平面でのブラッグ反射を起させなければならない。この時、一次の反射を起こせば、一枚の網平面に対して一本のフリンデが現れるが、二次の反射ならば、二本、現れる。等々。もし、格子が二次元的で、同時に、一次、二次等の反射が起れば、高調波の合成で、フリンデのプロフィルが複雑になる。これと類似の理由で、モワレのフリンデまたは転位の像も、入射線の方向により、現れ方が変化する。一本の転位線に対するフリンデの数は、0 をも含めて一般に ν 本で、 ν は

$$\nu = (\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{h}) \tag{7.1}$$

で与えられる。こゝに b はベーガースベクトル,h は結晶内に励起されているブラッグ反射の逆格子ベクトルである。フリンデが現れないのは $\nu=0$ の場合である。この式は,モワレに対し,Pashley et al. (1957) により,転位に対し,Hirsch et al. (1960) によって導かれたが, \S 6 のような考え方をすれば,何れにも適用できることが納得できる.

写真5のような平行線のフリンデが、シャーモワレか、回転モワレかは直には判断がつかない。しかし、写真5の場合、もし回転モワレだとすれば、XX'の上に、写真2のようなモワレ転位が現れるであろう。

以上,結晶モワレについて,我々の仕事と我々の考え方とを述べた. 甚だ偏った解説となったが,会員諸氏のお役に立ち,御批判を得れば幸である. 最後に,この仕事につき,激励,討論,協力等を与えて下った諸氏に厚く御礼申上げます.

文 南

Bargmann, W., Möllenstedt, G., Niehrs, H., Peters, D., Ruska, E., and Wolpers, C. (1960):

Vierter Internationaler Kongress für Elektronenmikroskopie, Band 1. Berlin, 1958.

(Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg).

Bassett, G. A. and Pashley, D. W. (1959): J. Inst. Metals 87, 449.

Cottrell, A. H. (1953): Dislocations and Plastic Flow in Crystals (Oxford).

Doi, Y., Tanaka, S. and Shimizu, K. (1958):計測 8, 611.

Dowell, W. C., Farrant, J. L. and Rees, A. L. G. (1956): Electron Microscopy p. 318. (Proc. 1 st Reg. Conf. in Asia and Oceania, Tokyo (1956).

Green, T. A. and Weigle, J. (1948): Helv. Phys. Acta, 21, 217.

Hashimoto, H. and Uyeda, R. (1957): Acta Cryst. 10, 143.

Hashimoto, H. (1958): J. Phys. Soc. Japan 13, 534.

Hirsch, P. B., Howie, A. and Whelan, M. J (1960): Bargmann, W., Möllenstedt, G.,

Niehrs, H., Peters, D., Ruska, E., and Wolpers, C. (1960): Vierter Internationaler Kongress für Elektronenmikroskopie, Berlin 1958. Band 1. (Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg) p. 527.

Izui, K. (1959): J. Phys. Soc. Japan 14, 1829.

Kainuma, Y. (1956): 上記 Dowell et al. の論文の discussion.

Kainuma, Y. and Lipscomb, W. N. (1960): Z. Krist. in press.

Kambe, K. (1957 a, b): J. Phys. Soc. Japan 12, 13, 25.

Kamiya, Y. and Uyda, R. (1960 a): Acta Cryst. in press.

Kamiya, Y. and Uyeda, R. (1960 b): J. Phys. Soc. Japan 投稿予定.

Mitsuishi, T., Nagasaki, H., and Uyeda, R. (1951): Proc. Japan Academy 27, 86.

Möllenstedt, G. and Dücker, H. (1956): Z. Physik 145, 377.

Pashley, D. W., Menter, J. W., and Bassett, C. A, (1957): Nature, Lond., 179, 752.

XiMenter, J. W. (1958): Phil. Mag. Suppl. 7, 299.

Read, W. T. (1953): Dislocations in Crystals, (McGraw-Hill).

Seki, Y. (1951): J. Phys. Soc. Japan 6, 534.

Whelan, M. J., Hirsch, P. B., Horne, R. W. and Bollmann, (1957): Proc. Roy. Soc. A 240, 524.

チェッコスロヴァキヤにおける最近の結晶学的研究

I. U. Cr. のチェッコスロヴァキャ結晶学研究連絡委員会では来る8月ケンブリッヂで開催されるI. U. Cr. 第5回総会を機会に、比較的近年同国で発展しつつある結晶学研究の動向を紹介するためにCzechoslovak Journal of Physics の一冊を英文による結晶学研究の特集号とした。その内容は次の通りである、この雑誌の一部が本邦結晶学研究連絡委員会宛寄贈があった。原論文を希望の方は下記まで申越下さい。

結晶学研究連絡委員会 渉 外 幹 事 渡 辺 得 之 助 (大阪市北区中之島 大阪大学理学部)

Czechoslovak Journal of Physics, B, 10, No. 3 (1960)

- F. Hanic: The Crystal Structure of Meta-Zeunerite, Cu(UO2)2 (AsO4) 8H2O
- V. Kupcik, S. Durovic: The Crystal Structure of Copper Dipyridine Dibromide, $Cu(C_5H_{\delta}N_2)Br_2$
- V. Kleinwachter: X-ray Diffraction on Denatured Ferritin.
- V. Synecek, L. Zak: The Crystal Structure of Kettnerite, CaBi [OF|CO3].
- K. Toman: Change in Primary Extinction During Decomposition of Supersaturated Solid Solutions. II. Al-Cu 4% Alloy-Formation of G. P. Zones. (27頁へつづく)

日本結晶学会誌 II, 2, (1960)

[ダニエル・ギニ工賞受賞論文]

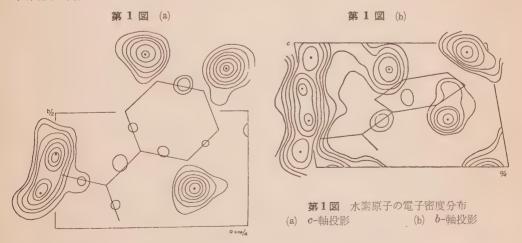
高木義人「α-ピラヂナマイドの結晶構造」要旨

ピラヂナマイド $C_*N_2H_3CONH_2$ はアミド基をもつ異節環状化合物で結核の治療に用いられている。その結晶には少くとも二つの変態が知られている。本論文はアルコホル性水溶液より再結晶法によって得られる α -変態について, 水素原子を含む各原子の座標値を精密に決定して分子構造及び結晶内分子配列を明かにし,同時に各原子の異方性温度因子を決定して分子の運動状態を論じたものである。

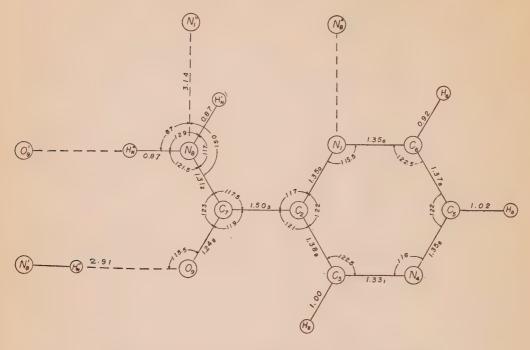
単位格子及び空間群は次のように決定された: $a=23.07_2\pm0.02$ Å, $b=6.72_7\pm0.01$ Å, $c=3.72_5\pm0.01$ Å, $\beta=101.0\pm0.4^\circ$, Z=4, $C_{ab}^5-P_{1/a}^2$.

分子の大さと空間群の対称から、先づ c-軸投影構造について、分子重心のあり得べき領域を求め、分子配向による構造因子の変化と実測値の比較から各原子の大よその座標値を推定し、フーリニ法によって近似を高めた。次にこの結果を参照して b-軸投影を求めた。三次元的構造は (h1l) 型の反射を用いて決定した。この二つの投影構造を (F_o-F_e) 合成法によって精密化した。異方性熱振動のため、座標値偏差が 0.02 Å 以下では電子密度勾配を求めることが困難であったが、 $(\rho_o-\rho_e)$ を放物体近似で表現し座標値偏差及び温度因子偏差を定量的に求め収斂を速にすることができた。これらの計算には電子計算機 Bendix G 15 D を使用した。

得られた結果の精度は電子密度の標準偏差として 0.1e Å-2, 結合間隔の標準偏差として 0.008 Å 以下である。 水素原子の座標値は c-軸及び b-軸の D-合成によって求めた(第 1 図(a)及び(b))。



分子内の結合間隔及び原子価角を第2図に示した. 環内の C-N 及び C-C 結合間隔に標

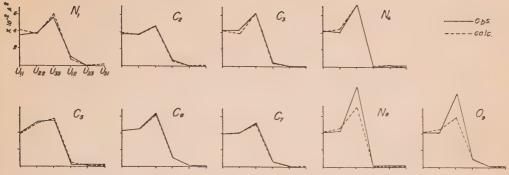


第2図 ピラヂナマイド分子の結合間隔,結合角及び水素結合間隔

準偏差以上の差のあることは恐らくアミド基と環との共役効果によるものと思われる。又環内の C-N-C 結合角が 120° より小さいことは N 原子の lone pair electrons が結合軌道 混成に及ぼす影響のためと思われる。

ピラヂン環は実験誤差の範囲で平面であるが、アミド基のつくる平面は前者に 5°の傾きをもつ、この分子では立体障害は考えられないのでこの傾きは分子間の水素結合その他の結晶場の影響によるものであろうと述べている.

結晶内の分子配列は次のように要約することができる。対称心を挟んで2個の分子が2個の $N-H\cdotsO$ 型水素結合で結ばれて二量体様構造をつくり、この二量体は弱い $N-H\cdotsN$ 型水素結合によって [011] 方向にのびた帯状構造をつくっている。このような分子配列はアミド基をもつ分子のつくる結晶に屢見られるものである



第3図 各原子の uij の実測値と計算値との比較

及び $0.18\,\text{\AA}$ である。 T の 3 軸が分子軸と完全には一致しないが,その理由は分子が水素結合で連結されているためであろう。一方 ω の主軸は大体分子軸に一致し,最大角振動は分子長軸のまわりのもので,分子の慣性能率最小の軸である。サリチル酸の結晶にも $O-H\cdotsO$ 型水素結合による二量体が形成されているが,この場合角振動の中心が二量体の重心に一致していることが報ぜられているが,その水素結合の強いことを示すものである。これに反してピラデナマイドの場合は水素結合は T にのみ影響し, ω には現れない程度の弱いものであろうと述べている。最後に u_{ij} の値からアミド基の N 及び O 原子は C-O 結合のまわりの捻れ振動の状態にあることを推論した。 (仁田 勇)

(24頁より)

- J. Cermak: Wavelength Distribution of X-rays in the Focus of a Monochromator and an Estimate of the Influence of this Distribution on Precision Measurements of Lattice Constants.
- M. Cernohorsky: Determination of Accuracy in Measuring the Parameters of Tetragonal and Hexagonal Lattices.
- A. Fingerland: Method of Moments in Analysis of X-ray Diffraction Lines.
- V. Synecek. M. Simerska: Rapid Graphical Determination of the Radial Intensity Distribution of the Small-Angle Scattering of X-rays from Measured Data.
- J. Eckstein, M. Holas, J. Jindra, A. Uchytilova:, Z. Wachtl: On the Yellow Colouring of Lithium Fluoride Crystals.
- R. Bubakova, J. Drahokoupil, A. Fingerland: Single Crystal Diffraction Pattern of Germanium.
- Z. Dvoracek, I. Hadinec, A. Linek: Unit-cell Dimension of p-chlorbenzoate Globulyl.
- M. Gattermayer: The Unit Cell and Space Group of Hexamethyleno Tetramine Hydrobromide.
- M. Karovicova, J. Madar: A Contribution to the Crystal Structure of Cu(NH₃)₄(NO₃)₂.
- J. Madar: A Contribution to the Crystal Structure of KHSeO4.

日本結晶学会誌 II, 2, (1960)

[トピックス]

核四極共鳴と結晶解析

森 野 米 三* 外 山 正 春*

1. 核四極共鳴吸収10

原子核は正の電荷をもっているが点電荷ではない。核の電荷は核の種類によっていろいろな分布をしている。したがって、原子スペクトルや分子スペクトルの精度が進んで、細いことまで考えられるようになると、このような核内部の電荷分布による影響も無視できなくなる。核四極共鳴もこの核の電荷分布に関係した現象の一つである。最初はマイクロ波吸収スペクトルなどの超微細構造から予知され、その後、1950年、Dehmelt-Krüger でによって直接的な測定が行われた。

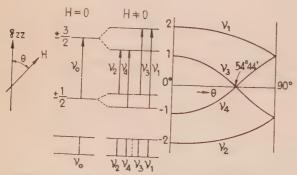
核四極子は、電荷の分布が球対称からはずれている核、換言すると核スピン $I \ge 1$ の核に現れる。模型的には第1図に示した系で代表することができよう。この系では電荷の総和は零、または双極子モーメントも全体として打消しあって零になっている。したがって、一様な電場の中ではポテンシァルは零になる。しかし、歪んだ電場の中に入ると、配向角によって、種々のエネルギーをとることになる。核の場



第1図 電気四極子

合は、全体として正電荷があり、それにこの四極子が重畳した系で表わすことができる。

電場の歪みは電場句配 q(電位 V の二次微分 $q_{\alpha\beta}=\partial^2 V/\partial\alpha\partial\beta$, ただし、 α 、 β は座標軸 x、y、z)で表わされ、核四極子は、まわりの電子などがつくる電場包配の z 主軸(q が最大になる方向)に対して配向する。配向角は核スピン I によってきまった限られた値しかと



第2図 核四極子エネルギー準位 (I=3/2) とゼーマン効果、およびそれによる吸収線の分離(分離の単位は γH).

ることができず、それに対応してエネルギー準位もいくつかの不連続なものになる。たとえば、 8 Cl、 1 Br などの I=3/2 の核では $m=\pm 1/2$, $\pm 3/2$ に対応する四つの配向が可能であり、その中、 $\pm 1/2$, $\pm 3/2$ の準位はそれぞれ縮退しているので、2個の核四極子エネルギー準位が現れる(第2図左端参照)。

核四極子によるエネルギー準 位の分離は通常0~数百 Mc に

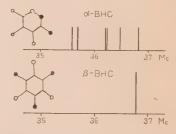
^{*} 東京大学理学部

及び、これに対応する周波数 ν_0 (共鳴周波数) の電波をあてると、遷移、吸収が起る。これを核四極共鳴吸収と呼んでいる。主として固体で測定されており、気体でもごくわずかながら測定されている。ここでは固体の場合に限って説明する。

2. 吸収線の数と結晶構造

共鳴周波数は核四極子と電場匂配の大きさによってきまり、おなじ核種でもまわりの状況によってちがった共鳴周波数を示す。たとえば、 55 CI 核では、メチルクロライド CH $_{6}$ CI の場合とクロルベンゼン C_{6} H $_{6}$ CI の場合とでは異り、また、おなじ分子でも、結晶中で異った位置にあると、ちがった周波数のところに吸収を起す。スペクトルの分解能は非常に高く、異った位置の核による吸収線はほとんど重らないので、容易にその数を数えることができ、それから結晶の対称性などについて推定することができる。

第3図に BHC の α , β 異性体における 35 Cl 吸収スペクトルの例を示した。 α -BHC では 6 本の弱い吸収線が測定されるのに対し, β -BHC では弱い吸収線が 1 本だけ測定される。 1 分子中には,それぞれ 2 個ずつ,立体配置の異る 3 種類の Cl 原子があるから,自由分子で考えると,吸収線は 3 本しか現れないはずである。核四極共鳴吸収スペクトルに 6 本の線が観測される事実は, α -BHC の分子はひずみをうけ,6 個の Cl 原子はそれぞれ相異った位置を占めていることを示している。



第3図 BHC 異性体の ⁸⁵Cl 核四 極子鳴吸収スペクトル

一方、 β -BHC では 1 分子中の 6 個の C1 原子は全部等価であり、その上、結晶中でも等価な位置を占めていることがわかる。 X 線回折によると、 α -BHC は単斜晶系に属し、各分子はたがいに等価な位置にあるが、6 個の C1 原子は異った位置にあり、一方、 β -BHC は六方晶系に属し、全部等価な位置にあって、上の結果とよく一致している。

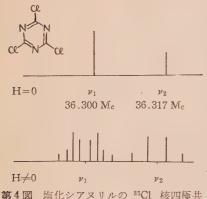
3. ゼーマン効果と結合方向

核四極子をもった系に弱い静磁場 H を加えると、磁場と核の磁気モーメントとの相互作用で $\pm m$ の縮退が破られる。その結果、エネルギー準位が分離し、1 本の吸収線が4 本に分離する (第2図). 分離の大きさは、電場匂配 q の主軸と静磁場の方向とによってきまり、電場が軸対称な場合は、第2図(右端)のように分離する 3).

C-Cl 結合中の Cl 核など、1本の単結合で結ばれた核のところの電場は、結合軸(z軸)に関して、ほぼ軸対称になっていると考えられる。このような場合は Poisson の関係 $q_{xx}+q_{yy}+q_{zz}=0$ より、 $q_{xx}\cong q_{yy}\cong -q_{zz}/2$ となるから、電場匂配は結合軸方向に最大で、結合軸が z主軸になっていることがわかる。したがって、試料に単結晶を用いてゼーマン効果の実験を行い、磁場の方向に対する分離の模様を測定すれば、結晶中での結合方向をきめることができる。また、おなじ吸収線を与える C-Cl 結合方向に 2 種類あると、それぞれが 4本に分離し、吸収線は一般に 8本に分離する。この関係を用いると、厳密に主軸方向をきめなくとも、単に分離成分の数から、結合方向の数を求めることができる。

このような考えに基いて、下村4)は結晶系とゼーマン分離の対称性との関係を導いた.森

野、外山等は塩化シアヌリル 4 、および 1、3、5-トリクロルベンゼン 6)についてゼーマン 効果の実験を行い、結合角を求め、結晶構造を推定した。また Dean、Jeffrey 等 7 は 1、2、4、5-テトラクロルベンゼンについてゼーマン効果を測定し、それを基にして X 線回折による構造解析を行った。一例として塩化シアヌリルについて説明しよう。



第4図 塩化シアヌリルの ⁸⁵C1 核四極共 鳴吸収スペクトルとそのゼーマン 効果

塩化シアヌリルでは常温で強度比が2:1なる2本の 35 Cl 吸収線 ν_1 , ν_2 が観測される。単結晶をつくって磁場を加えると,一般に ν_1 は 8本, ν_2 は 4本に分離する(第 4 図)。したがって, ν_2 を与える C-Cl 結合はすべて平行か逆平行に並んでいるが, ν_1 を与える C-Cl 結合には,方向だけが異る 2 種類の結合が存在することになる。 1分子中の 3 個の C-Cl 結合はそれぞれちがった方向を向いているから,測定された 3 種の結合は 1分子中の 3 個の C-Cl 結合に対応すると考えられる。分離の模様 から結合方向を求めると,3 個の C-Cl 結合はすべて同一平面上にあり,たがいにほぼ 120° ($\pm 2^\circ$) の角をなしている。

以上から塩化シアヌリルの結晶構造を推定すると次のようになる。

- (1) 結晶中では、各分子はすべて等価な位置を占めており、相対応する C-Cl 結合がすべて平行か逆平行になるように並んでいる.
- (2) 各分子中の3個のC-CI 結合のうち、1個は2回対称軸または対称面の上にあり、他の2個はその対称軸または対称面に関してたがいに対称な位置にある。このため、強度2: 1なる2本の吸収線が現れる。
 - (3) 結晶系としては単斜晶系か斜方晶系が考えられる。

X線回折の消滅則から 8 空間群は C_s^4 - C_c または C_{2h}^6 - C_c 2/c の二つが考えられるが、ゼーマン効果の結果を考慮すると、2回対称軸のある C_{2h}^6 - C_c 2/c でなければならない。 完全解析の結果も、各分子中の1個の C- C_c 結合が2回対称軸の上にあり、たがいに平行に並んでいて、上の結果とよく一致している 8 0.

以上,核四極共鳴吸収とそのゼーマン効果から,結晶構造をきめる方法について述べた.もちろんこの方法では分子中の特別の核しか見ていず,また,結合距離などを求めることはできない.しかし,実験が比較的簡単であり,結晶の対称性,分子の向きなどについてはかなり精密にきめることができる.現在,ゼーマン効果はまだあまり測定されていないが,共鳴周波数は CI, Br, I, N, B, Sn など多数の核種について,また種々の分子について測定されている.X 線回折による精密な構造解析に先立って,まず核四極共鳴吸収の結果を参照するならば,その後の解析に有力な手掛りを与えることであろう.また,ここでは触れなかったが,共鳴周波数の温度によるシフトは,格子振動の振巾と密接に関係しているから,X 線回折強度の温度係数などと合せ考えると興味深いものがあろうと思われる 10 .

文献

- 1) T. P. Das and E. L. Hahn: "Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy" in Solid State Physics. Academic Press Inc., New York (1958).
- 2) H. G. Dehmelt and H. Krüger: Naturwiss. 37, 111 (1950): 38, 921 (1951).
- C. Dean: Phys. Rev. 96, 1053 (1954); M. H. Cohen, Phys. Rev. 96, 1278 (1954); M. Toyama: J. Phys. Soc. Japan 14, 1727 (1959).
- 4) K. Shimomura; J. Phys. Soc. Japan 12, 652 (1957),
- Y. Morino, T. Shimozawa, T. Chiba, and M. Toyama; J. Phys. Soc. Japan 13, 869
 (1958): F. J. Adrian: J. Chem. Phys. 29, 1381 (1958).
- 6) Y. Morino and M. Toyama: J. Phys. Soc. Japan 15, 288 (1960).
- 7) C. Dean, M. Pollak, B. M. Craven, and G. A. Jeffrey: Acta Cryst. 11, 710 (1958).
- 8) W. Hoppe, H. U. Lenne, and G. Morandi: Z. f. Krist. 108, 321 (1957).
- 9) 岸田, 仁田, 富家; 日化第13年会. (1960年4月).
- 10) H. Bayer: Z. Physik 130, 227 (1951).

日本結晶学会誌 II, 2, (1960)

X線マイクロアナライザー

篠 田 軍 治*

緒 言

鉄鋼などで化学分析の結果は全く同じでも機械的性質が全く違う場合がある。この原因は成分の不均一すなわち偏析による場合が多い。そこで平均の成分だけでなく,極所の成分を知る必要がおこって来るので,分光分析の方面でも,この方向の研究が行われていて相当な成果が得られている 12 . しかし分光分析では分析できる面積は $10~\mu\phi$ 程度までで,それ以下の微小分析は困難である上に,特定の小さな組織のようなものを狙って,そこから発光させることがむづかしい。

これに反し、真空中の電子ビームであると充分に細い線束に絞ることもできるし、任意の方向に偏向させることもできる。そこで電子ビームを利用してX線を発光させ、それを分光して強度を測れば非常に小さな部分の定量分析ができる。電子ビームを絞ることは X線顕光微鏡で既に発達しており、 $1\mu\phi$ 以下に絞ることもできるので、 $1\mu\phi$ 程度の微小面積の分析も可能である。

このような原理にによって最初に生まれたものが Castaing²⁰ の電子プローブ (Electron Probe Microanalyser EPMA) である。その後英国の Cosslett 一派によって走査型のマイクロアナライザーが研究され実用的なものになって来た。そこで順序として,上記の二つに分けて述べることにしよう。

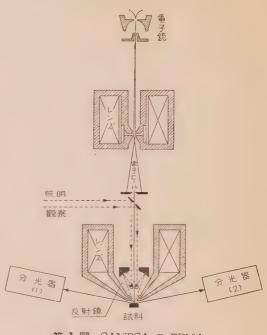
^{*} 大阪大学工学部

1, Castaing O EPMA

これの原理は1949年に Castaing および Guinier の連名で発表されたもので、それを工

業化した CAMECA の製品は第1図の如くである。電子ピームは2個の電子レンズで絞られて試料の表面に当たると、そこから X線が出るので、これを二つの弯曲結晶で分光してディフラクトメーターで自記記録するのである。原子番号17のCIから上の元素の場合は水晶のストリップと G-M管、Na¹¹と Cl¹⁷の間では雲母ストリップとガス・フロウ型比例計数管の組合せを使うので、図に示すように分光器は二つになっている。

この装置では試料を例えば 10μ 毎に動かして分析を行うのであるが,分析個所は色づくので光学顕微鏡で観測することができる.顕微鏡の分解能は 0.7μ ,試料と対物レンズとの距離は $17 \, \mathrm{mm}$,レンズの焦点距離は $12 \, \mathrm{mm}$ であり,その中央には電子ビームを通すための孔があけてある.

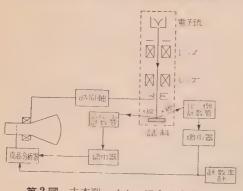


第1図 CAMECA の EPMA

この装置では定性、定量分析が共に可能であり、定量分析は標準の純金属との計数の比をとるようになっている。

2. 走査型マイクロアナライザー

これは前述の EPMA と走査型顕微鏡とを組合せたものと言えるもので、その原理は第2



第2図 走査型マイクロアナライザー

図に示す如くである。 EPMA の光学顕微鏡が省かれ、その代りに偏向コイルがあって、これによって電子ビームを偏向させる。ブラウン管の電子ビームもこれと同期して走査するようになっている。 放出 X 線の検出はシンチレーション計数管や比例計数管を使って、その出力を波高分析器を通してからブラウン管の輝度変調グリッドに入れる。波高分析器を通すので、そのチャネルを元素のエネルギーに相当するように選べばその元素のパーセンテージに応じて出力が増減する。換言すれ

ばブラウン管の輝度が変化するので、その元素の量を現わす像すなわち顕微鏡組織が直視さ

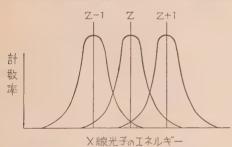
れる. 従って、波高分析器のチャネルを他の元素に切換えれば、その元素に応じた像が得られるので、任意の元素の分布状態を直視することができる.

この型のマイクロアナライザーでも分析できる元素の範囲は前述の EPMA と大差ないが、 最近 Cosslett¹ らは \mathbb{C}^6 まで分析できるようになったと述べている.

3. 両マイクロアナライザーの比較

二つの型のマイクロアナライザーを比較すると Castaing 型の方は定量的, 走査型は定性的と言えないことはないが,後者でも定量分析ができないことはない。後者はまだ発達の途上にあると言えようが,完成した場合には確かに前者よりも便利であり,合金などでどの成分がどのように偏析しているか,例えば粒界に近い所に有害元素が偏析して加工が困難であるか否かを簡単に知ることができるし,非金属介在物のようなものでも簡単にその種類を同定することができる。

このような点は走査型の有利な点であるが欠点もある。走査型では分光には波高分析器を使うが、軟X線は相当の幅をもっている上にX線光子のエネルギーと脈動の波高との間には完全な比例関係は成立しない。 特性X線の強度が、 簡単なガウス分布を示す場合でも試料が原子番号の隣り合っている二つの元素を含む場合には第3図に示すように原子番号Xの波



第3図 特性 X 線の分光光度曲線 Z は原子番号

高に合せておいても、 Z-1 や Z+1 の元素による脈動も多少は入って来るので像のコントラストがその影響を受ける、また脈動の計数率には大きな統計変動があるので、時としては像にその影響が現われ、雑音を拾ったような形の像が得られやすい。

その上、ブラウン管自体にも問題がある. ブラウン管の走査線の像は分解能を著しく害する ものであるが、これは最近筆者の研究室で情報 理論的に研究した結果、ビームの形か強度分布

を適当に変えれば取り除くことができ、分解能も上ることが理論的に証明された.

マイクロアナライザーを鉄鋼方面に応用するには炭素の分析ができるか否かが重要な問題になる。前述のように Cosslett らはこれが広角のフロウ計数管で可能になったと発表しているが、同氏らの同じ計数管を使っての Mg や Al の K スペクトルを 見ると emission edge が全く現われていないもので、スペクトル線の形を正しく現わしていない。従って同氏らの波高分析器は分光器としては未だ甚だしく不完全なものであると言わざるを得ない。現在のところ各国とも炭素の分析に研究の中心を向けている感があるが、まだ今後の問題であると言えよう。

4. 応 用 例

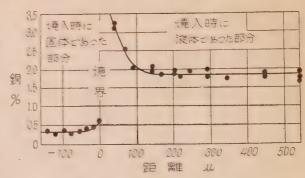
CAMECA の第一号機は IRSID に納入され Philibert が中心になって金属についての研究を行っているので、応用例としては IRSID のものが優れている。 Philibert は去る3月の第三回国際非破壊試験会議に来朝し、今まで研究成果のおもなものを発表したがか、その

内容は Al-Cu 合金、鉄綱の樹代晶偏析、鉄綱の層状組織相変態に伴なう不均質性、鉄鋼中の非金属介在物の分析、拡散の問題、鉱物への応用等に亘って広汎なものであった。

その一例として Cu 1.8%を含む AI-Cu 含金を凝固の途中で焼入し、焼入したときに既 に凝固していた部分と液体であいた部分との成分の違いを示すと第4図の如くである。左は

既に凝固していた初晶、右は液体で、それらの境界では細の観式は10~12倍にも遠していることがわかる。これは定性的には熱力学的に当然なことであるが、定量的に知ることは他の方法では困難であろう。この例でもわかるようにマイクロアナライザーは固相の拡散の研究に非常に有利である。

6月ストックホルムで第2回X線顕微鏡、マイクロアナリシスシン



第4図 Cu 1.8% を含む Al-Cu 合金の樹状晶

※ごされが関われたが隕石の Widmanstätten 組織の前心立方の taenite と体心立方の kamacite の境界における Ni の分布状態の研究が二つも発表されていた*.

我園では、日立の護辺氏、日本電子光学の紀本氏らによる Castaing の型、大同の江口氏 ら、早大の市/川氏らの走査型などが発表されている。外園では前途の CAMECA と Cambridge のもののほかに Page および Openshaw の発表した Metropalitan-Vickers のも の、米国の ARL のものなどが市販されているが、前者は Ti²² まで、後者は Mg¹² までの 分析が可能である。

文献

- 1) 例文 ff H. Yoshinaga, S. Minami & S. Fujita, Technol Repts. Osaka Univ. 5, 251 (1956).
- R. Castaing, Thèse (1951) Publication ONERA no. 55. R. Castaing & A. Guinier Anel, Chem. 724 (1953).
- 3) P. Duncumb & V. E. Cosslett, X-ray Microscopy and Micro-radiography, Academic Press, (1957) p. 374.
- 4) R. Dolby & V. E. Cosslet, Second International Symposium on X-ray Microscopy and X-ray Microanalysis, Stockholm, June 1959.
- 5) J. Philibert, The Emission X-ray Spectrscopy with the Castaing's "Electron Microprobe" 1st Application in the Fields of Metallurgical and Mineralogical Research, Keynote Paper 35 (1960).

^{*} Battelle Memorial Institute つ Austin, Richard および Schwartz と Cambridge の Agrell および Long.

日本結晶学会誌 Ⅱ, 2, (1960)



同定余間

桜 井 欽 一

天然に産する鉱物には書画骨董のように偽物は少いから變定を求められてもその真的で苦した, うち 場合はあまりおこらない。

然しこれが宝石ともなれば書画なみに偽物もかなりある計りてなる最近は合成品の研究がすけれて全 く天然と同じようなものまで出現しているためその鑑定には中々骨が折れる。

ある時思いついて懇意な宝石店の主人に相談した心後にも特別な見分に方かあるれててく、これ何となく真物らしいというところで結論を出しているようで「要するに大きくて好、のは今初でする」とのことであった。実際合成ルビーと天然ルビーとの区別は専門家でもあわかしい主、フェウイントに論ってある合成品には「真石」という札がついている。合成品を真石とはひどいではないかと質したら彼日く「真石は synthetic のあて字ですよ」と……

宝石の鑑定の最大障害は原状をかえることができないことで、こわして調べてよいならそれ程苦労は しなくてもすむ。

も一つ厄介なのはいわゆる家宝の鑑定である。実際家宝なるものの多くはくだらぬものであって夜光珠と銘打ったものがただのガラスの玉であったり、先祖が見合してたどの港でも出て近というのか存在(ガラスに銅粉をまぜて練ったもの)であったりする。

ところがこれをあからさまに告げると人によっては自分の宝にケチをつける気かとか、お前などに何が解るものかと怒りつけて行く、また反対にうったり褒かようらのならやたお星() (証券書) をかってくれとか、何かの本に紹介してくれとか、さらに甚だしいのはこれをカタに幾らか貸してくれ等と心臓の強いことをいい出しててこずらせる。そこでまやかし家宝の鑑定を求められた時には先づうやうつしくおし頂き、最後に「とに角、御先祖様が大切にしてのこして行かれたものですから祖先を偲ぶ意味で大事に保存されるのがよいでしょう」と申し渡すことにしてある。単に祖先尊敬という理由ならそれ、宝物であるとしても天地神明に誓って公明な断定である——と私は思って。る。

一般鉱物の同定は自分としても楽しみであるのでできる限り求めに応ずることにして、たい、大元のようにX線はじめ精密な研究が同定に用いられるようになっては多年の修練による約10000ではからいから、2000では整めた。中国名人立ちとは、1000で頃はやりのオートメーションの前には影が薄れて行くのもやむを得ることでは加いない。ちゃく、江東鑑定といっても近頃では簡単な器具類を用いて同定の一助とすることが多いので全くの徒手空拳というわけでもない。私などもお手製工原始的な反射調角機を翻立て、これを駆使しているが、はっきりした結晶形を示す鉱物ならその面角を測定することによって割合に簡単に同定することができる。

たとえばフェルグソン石、サマルスキー石、ユークセン石の3種は、すれらイブマタイー中に主し、 漆黒色で塊りの時はほとんと識別が困難である。しから不透明であるから治学が生質を見ることしれつ

^{*} 国立科学博物館嘱託

かしく,加えてメタミクト状態であるためX線による判定も思うにまかせない.ところがこれ等が明らかな結晶形を示している時にはフェルグソン石は特有の半面像を示すことにより,またサマルスキー石とユークセン石では柱面間の面角が10度以上も開いているため測角すればその区別は至極明瞭である.

また角閃石と輝石も柱面またはへき開面の面角を測れば前者は60度、後者は90度に近いので、敢て顕微鏡やX線の力を借りずとも立ちどころに判別できる。

然し乍ら、沢山の鉱物の中には測角だけではどうしても処置のつかないものがないでもない。かつて 岐阜県中津川市近在の白土中に埋没して産するカオリンの六角柱結晶を測角したことがあるが、その結 晶では(001)面と(110)面とが正しく90度を示していた。カオリンの結晶は単斜型の場合、 $\beta=100^\circ$ 12'であるから(001)と(110)が正しく90度になっては甚だ都合が悪い。然しいろいろの性質はカオ リンに一致しX線による粉末廻折線もカオリンそのものである。思いついて東大鉱物学教室にお願いし てワイセンベルグ写真をとって頂いたところ、これは一つの結晶でなく、多数の結晶の乱雑な集合体か らなっていると御教示頂いた。

すなわちその結晶は仮晶であってたとへ(001),(110)間の面角が90度であろうがなかろうがカオリンであることに誤りがないということが判明した.

また終戦直後,某山中から堀り出したと称する黄色透明の美しい結晶を持参した人がいる。

水に溶けることと色があまりに美しいことからして何か化学薬品を思わせるのでその旨答えたところ某は山の中の土を掘りおこしてとったもので、その附近にはさような薬品を使う家もなければ人もいない、絶対に天然のものだと主張してゆずらない。預っておいて測角してみたが既知の鉱物で一致するものが見当らない。ところが四・五日してまた別の人がこれと全く同じものをもって鑑定を求めに来た。

前の某の名を出したが全然知らぬ人だといわれる。然しこの人の談によれば戦時中,その山の下に軍の火薬工場があったとのことで,件のものはおそらくピクリン酸であり,軍が終戦後山中に運びうめておいたものであろうということでけりがついた。結晶を測角してもなお名称がわからなかったのも道理,これは天然の鉱物ではなかったのである。

このほか鉄屑を隕鉄と称して持ちこんでくる例は多いが、10年ほど以前、ラジオの頓智教室でおなじみの石黒敬七氏が去る所から隕石といってもらい、枕の代用にしているのだが、それが真物かどうか一度見てくれないかと沢庵石大のやや扁平な重い石を国立科学博物館まで持参されたことがある。

然しこれは折角ながらさようなものでなく角閃石の結晶も歴然とした角閃岩であったので、その由申上げたところ「やあ一字ちがいで残念だった」といわれた、これはインセキに非らずしてインチキだったということで私共は改めて旦那の奇智に大笑させられたものである。

新二刊書

電子顕微鏡学会編、電子顕微鏡の理論と応用、基礎理論と操作法. 1959年 丸善発行 定価 1,800 円

近年日本における電子顕微鏡の普及は目覚ましく、日本に現存する台数はアメリカに次いで世界第二位を占めるとか、ソ連を除いたヨーロッパ全体の保有台数よりも多いとか聞いている。一方これらの電子顕微鏡の総べてが必ずしもその最高の性能を発揮しているわけではないともいわれている。たしかに最近の電子顕微鏡はその調整が以前にくらべて楽になってはいるが、光学顕微鏡のように気易く使うわけにはいかない。最高性能を発揮するように調整するためには電子顕微鏡の基礎理論を十分心得ている必要があるし、また撮影された写真とくに結晶性試料の写真を正しく解釈するためには電子波動光学の

知識を必要とする。その意味で本書の発行は時をえたもの、あるいはむしろ少し遅きに失したものといえるであろう。

本書は電子顕微鏡学会発行の三巻の第1巻で、第II、III巻はそれぞれ生物学・医学への応用、および 理工学への応用となっている。執筆者はそれぞれの項目について、その方面の権威を網らしているが、 この種の書物によくあるような、不統一さはなく、全体が行き届いた編集方針でよく統一されている。 章名とその執筆者と挙げると

1.	電子顕微鏡の発達史	榊	米 -	→ 郎
2.	電子レンズ	谷	安	E
3.	電子銃および照射系	菅	田乡	关 治
4.	鏡体の構造・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	只	野り	文 哉
5.	電子による形像			
	5·1 電子回折入門	上	H J	兔 二
	5・2 電子顕微鏡の形像	金	谷)	K -
6.	電子線の写真作用	田	島	Z -
7.	電子顕微鏡の操作	島	津	新 一
8.	一般試料作製法	深	見	章

9. 特殊観察法 伊藤一夫 渡 辺 勝 益田達之助

このうち本書の重点は 2, 3, 4, 5 章の基礎理論および構造に関する部分におかれているように見える。これら各章とも行き届いた説明によって好個の入門書と考えられるが,難を言えば,3章でとくに電子銃と照射系を取り上げて,鏡体全体に関する 4章の半分のページ数を割いている反面,真空装置については全然ふれておらず,また電源およびその安定装置など電気回路部分については比較的簡単な記述があるだけなのは、いささか平衡を失したうらみがある。また、 $5\cdot1$ 章、 $5\cdot2$ 章はそれぞれとしてはやはりまとまった好個の入門書であるが,前者が平易な説明に終始しているのに反して,後者はかなり立入った説明が加えられており,両方の連関は必ずしも最善ではない。 $5\cdot2$ のような立入った説明があるのなら、 $5\cdot1$ には動力学理論の簡単な解説が欲しいところであった。

6 章以下は主として電子顕微鏡の操作に関する事がらを取扱っている。ここでも各章の記述はよくまとまっているが、全体として考えると、この部分の中心である7章にもう少しのページ数を割きたかったような気がする。

7章の記述は説明書あるいは講習などによって電子顕微鏡の操作を一応心得ている者を対象としているように見えるが、これら説明書、講習などにおける説明は必ずしも理論的に筋が通っているとは限らないから、本書のような入門書で、一応筋を通した操作法の一貫した説明が欲しかったように思う。

以上いろいろ注文を述べたが、これは難をいえば上述のように各章の連関に必ずしも完全とはいえない点があるという意味であって、各章の記述はそれぞれの意図に従ってよく洗錬されており、全体として電子顕微鏡の基礎理論と操作法に関する絶好の入門書であるといえるであろう。

高木佐和大



学会,会誌に対する御意見あるいは,研究上の問題に関する会員からの遠慮のない投稿を掲載することを目的として,本号より新らしくこの欄を設けましたのでその活用を歓迎します,投稿原稿は400字詰め3枚以内とします。次号の編集

メ切は8月20日ですが、投稿多数の際は頁数の関係上掲載が順次延期されることになりますからその旨 御承知下さい。

日本結晶学会に望む

結晶学会に対する free な意見を述べろとのことで筆をとったが、実の所しばらく日本を離れていたので、事情に通じないことが多く、全く勝手な"放言"しか書けないと思うが、最近感じていることを述べさせて頂く。日本結晶学会が、新しい会則のもとに再出発するということを知ったのは、昨春帰国直後に、丁度開かれた総会に出席した時であった。その際、学会誌の出版計画や、自由入会制の採用など、新しい運営方針の説明を聞き、諸手をあげて賛意を表わしたものである。日本結晶学会が設立されて10年間、多くの苦難をこえて国内のみならず、国際的にも結晶学の発展のために果した功績を認めるのに、いささかもやぶさかではないが、他方、学会の運営について、一般会員がつんぼ桟敷におかれており、親しみがもてないといった不満の声などもちょいちょい耳にしていたし、私自身もそういった感じを持っていた。それが上のような新しい事情を知り、嬉しくもあり、また大きな期待を持ったのであった。

さてこうして発足してまだ一年余しかたっていない現在、多くを云うのは早計であろうが、私の感じ を卒直に言うならば、編集委員の非常な御苦心により、学会誌が出版されたということを除いては、上 の私の期待をほとんど裏切られたようである。それはこの春行われたいろいろの行事の企画・運営には からずも表われた事実によっている、三月末から四月上旬にかけて七日間におよんだ結晶・X線・電子 線関係の学会に、ずーっと出席された方は恐らくへとへとに疲れられたことであろう。私自身物理学会 年会の世話人として、このいささか常軌をいっした企画を、何とかうまく進行させるよう努力したつも りであるが、あのような結果となり誠に申訳けないと思っている。しかし実際どうしようもなかった。 物理学会年会とシリーズに講演会を企画したこと自体無茶なことであり、これがもし新しい感覚で出発 した筈の評議員会で慎重審議された末に決ったものならば、評議員諸先生の常識を疑いたくなるし、そ うでなく何となく企画されたものであるならば、学会の運営に関して改善されたどころか、むしろ昔の 方がよかった位である.学会の終りの方は、出席者も少なく、質問も低調となり、みじめなものであっ た.さらに総会に出席して,これが新しい定款のもとに出発して,一年間の成果をふりかえるのにふさ わしいものであると言えるだろうかと全く情なく感じた、出席者の少なかったことは、一般会員の意識 が、いかに低調であるかを物語っていたが、私の数えたところでは、総会が成立するのかどうかさえ 甚だ疑問に思われた. しかし会員総数もよく知らなかったし(後で調べた所では 295 名のようであっ た). これはもちろん確認されていると思い、特に質問はしなかったが、私の記憶する範囲ではもっと も低調な会だったと思う、さてこの総会において、一般会員の発言の機会は、もちろん形式的には与え られていたが、時間がつまっていて先に進める方に気をとられていたせいか、実際問題として、とても 一般会員が意見をのべることのできるような状態でも、雰囲気でもなく、ただ早く必要なことを事務的 に処理しておわらせようという全くおざなりな会合にすぎず失望の念を禁じ得なかった. 新評議員選挙 の手違いが、かりに仕方なかったとしても、それによって生じた会計上の損失に対する責任などは一向 に明らかにされなかったし、他の議題にしても、ただ評議員会の決定によりというだけでは、一般会員 には何らその経過をしるよしもない、評議員会が、ガラス張りであるべきか、秘密会であるべきかは知 らないが、少くとも学会の最高決議機関は総会にあると思うし、もっと親切な説明をして頂けたらと思 った。もっともその後になって、学会誌 Vol. 2 に評議員会議事録 601 なるものが始めて公開 (?) さ れたのを見て、多少ほっとしたことであったが、上の手違いにしても、単に事務的なミスなどというも のではなく、新しい会則の精神が一向に会員の頭にピンときていない証拠であると思う.

以上春の学会時に感じたことを、いかにも不満がましく書いてしまったが、それではそれらを改善す

るためにどんな建設的意見があるのかと聞かれると、私にもあまりいい考えはないのである。が以下少しく考えるところを述べてみよう。もともと結晶学会が、物理、化学、鉱物、金属など多くの分野にまたがり、各メンバーは、それぞれの専問の学会にも属していること、経済的に乏しく、専従事務員のいないこと、そのほかいろいろ他の学会とは違った困難な問題をかかえていることは承知している。しかし、今回万難を排して学会誌の発行にふみ切ったことは、米国の結晶学会ACAにも見られないことであり、全く奉仕的にこれらのことをやっておられる幹事の方々の御苦労は察するにあまりあるが、これらを全部いつまでも研究者の奉仕のみで続けて行ってよいものであろうか甚だ疑問である。これらのことを考えた上で二三の提案をしたいと思う。

- 1. 第一に会員各自が、学会の存在意義を再確認し、積極的に協力する気になることが必要条件である。今まで何人かの会員にこういう話をしたが、皆さっぱり無関心で反応がない、学会の存在自体に対して無関心な人が多いのではないか。
- 2. 結晶学会を、いわゆる学会という通念から、名前はどうでもよいが、結晶学に関連した分野の研究者の association として認識したい。 (ACA は Society ではなく Association であるが、この二つの言葉のニュアンスの違いに着目したい)。 そして会員は肩のこらない気持で交換しまた皆が協力してお互の研究の便宜をはかる機関として、結晶学会を利用したい。
- 3. 会費を今の年500円から月100円程に値上げし、専従の事務員を少くとも一人やとう。事務員がいれば、連絡事務、会費徴収などがはかどるであろう。以前は、講演会のときに受付けがあり、会費を払込んだのを覚えているが、最近はそれもない。これは事務員がいないことによると思われる。全くの悪循環である。
- 4. 評議員を専門別色わけにより適当な人数比で選出するように決める。それとともに選挙に際しての 評議員会推薦制は止める。選挙方法は別に考えるべきであるが、日本物理学会委員の選出規定は参考に なると思う。
- 5. 総会は定款第23条にうたってある精神を生かすように進行させる。定款改正等重要問題があるときは、必ず、あらかじめ賛否を通信によりもとめておく。
- 6. 学術会合などを計画する小委員のようなものを各専門別の評議員(一般会員でもよい)数名で組織 し,他の学会の計画などを十分調べ検討した上で案を練り,評議員会にはかって決定する.
- 7. 講演会は、現在のように他の学会と同じような性格のものでなく、何らかの特色を出すようにしたい、例えば、group の activity の紹介、解説的講演、シムポジウムなどを主とし、地域別討論会なども開催する。また学会の際には、free な気持で意見の交換ができる informal な会合をもつよう にする.

以上思いつくままにいくつかの提案をしたわけであるが、この中には、すでにいろいろ討論された末、不可能であるとの結論が出されたものもあるかも知れない。とに角、事情をよく知ることのできない一平会員としての感じたことがらを卒直にのべたものであり、英独とともに草分け的歴史をもつ日本の結晶学の発展を思ってのことで、何ら他意はないが、この一文が、一般の会員の方々の日本結晶学会に対する意識を換起することになれば幸せである。 (星埜 禎男)

会 報

I 昭和35年秋期年会の講演募集

昭和35年度の秋期年会は物理学会(X線電子線)分科会と共催にて下記の如く大阪大学にて開催されることになりました。講演御希望者は申込締切期日までに必着するよう添付の申近用紙でお申近み下さい。

40

開催期日 10月21~24日 講演申込締切期日 8月8日

講演申込先 本会事務所 予稿締切日 9月10日

Ⅱ 第1回ダニエル・ギニエ賞受賞者の発表

1959年秋フランスより来日されたアンドレ・ギニエ教授が帰国に際し、同年不幸にして夭逝された令 息ダニエル・ギニエ氏の記念として結晶学竝に固体物理学で有望な業績をおさめた青年研究者を対象と するダニエル・ギニエ賞賞金を依頼された。本会においては同賞の選考委員会(伊藤貞市, 仁田勇, 藤原武夫)を設け(本会会誌創刊号 29頁, 73頁参照) 1959 年度の受賞者を選考中であったが〔αーピラ デナマイドの結晶構造〕について研究を行った高木義人君を受賞者に決定した。同君の論文要旨は別項 (25 頁)の通りであるが、それにも見られる通り同研究は解析の諸段階にも創意工夫が見られ、写真 法をもって到達しうる最も精密な構造決定を行ったものである。 標準偏差の値からも、 D-合成による 水素原子の坐標値決定からも理解できるように、測定にも、解釈にも周当な用意をもって行われ、特に 異方性温度因子から結晶内分子運動を論じているが、本邦では最初の例である.

尚同君は昭和6年に生れ、昭和35年3月大阪大学大学院修士課呈を修了し、目下大阪学芸大学物理学 教室に助手として勤務している. 又同君の業績には 2-アミノ・アズレン, ピラヂナマイドの結晶構造 に関する研究などがある.

Ⅲ 評議員会記事

♦ 602

昭和35年3月31日

18.00-21.00

於 学士会館分館

出席 13 名 欠席 7 名

1. 評議員改選の投票を開票の結果次の評議員が決定した.

上田 良二 上田 隆三 小川 四郎 飼沼 芳郎 高良 和武 斉藤 喜彦 高木 本庄 五郎 仁田 勇

尚任期1年の35年度評議員は次の通り.

柿木 二郎 桐山 良一 定永 両一 大崎 健次 水渡 英二 須藤 俊男 高木佐知夫 竹内 慶夫 藤原 武夫 三宅 静雄 渡辺得之助

2. 1961年度の国際シンポジウムの募金に関する具体的な意見の交換が行われた。

♦ 603

昭和35年4月2日

12.30-13.30

於 東京大学理学部化学教室会議室 出席 16名 欠席 4名

1. 庶務,会計各幹事並に会議編集委員長より事業報告が行われた。34年度会計報告は下記の通りで ある. (単位円)

〔収入〕		〔支 出〕	
前年度繰越金	7,900	印 - 刷 費	205,835
会費	116,800	総会,年会費	10,294
創刊号出版基金	108,147	十週年式典	25,700
借 入 金	51,130	郵 送 費	14,628
		事務用品費	4,015
		事 務 費	3,175
		雜	12,780

283.977

276,427

残 金 7,550 2. 下記新入会員26名の入会が承認された. (敬称略, 申込順)

金子 幸子(教育大) 下田 右(教育大) 小林 和夫(教育大) 小松 啓(教育大) 华沼 郁(教 育 大) 上田 智(教育 大) 柴田 淳(理 学 電) 新井 智也 (理 学 電) 吉松 満(理 電) 学 清水 郁造(理 学 電) 内田 博(理学電) 灰佐 雅夫(岡 Ш 大) 字野 良清(日 大) 加藤 誠軌(東 工 大) 藤本 文範(東 大 教) 種村 孝(理 学 電) 近藤 正志 (理 学 電) 平塚 政幸(理 学 電) 小寺 明(教育大) 五十嵐真登(教育大) 宇梶 剛(茨城大) 樋口 昇(日 碍 子) 勝部 幸輝(姫路工大) 林田 敏明(京 大) 万波 通彦(京 大) 飯島 孝夫(東 大)

♦ 604

昭和35年5月8日 10.00—13.00

於 大阪大学理学部会議室

出席 14 名 欠席 6名

- 1. 定永幹事より1961年度国際シンポジウムの準備活動状況につき報告が行われた.
- 2. ダニエル・ギニエ賞選考委員会の報告があり大阪学芸大学高木義人氏の受賞が発表された(詳細 は上記参照のこと) 尚同賞は35年・36年度も経続すること、今後は年会で授賞式を行うこと、原 則として1人4万円とする点等が決定、確認された。
- 3. 秋期年会のとり決め、定款付則第1条の解釈につき論議があった.
- 4. Max von Laue 教授の訃報に対し学会として弔詞を送る旨とり決められた.
- 5. 1961 年国際シンポジウムを機として「相転位」に関する informal meeting を開催したき旨の 渡辺幹事の希望につき議論が行われた.

приничения приничения в приничения приничения в приничени ュース анияниянняя поличновыминияния

1961 年秋京都にて開催予定の国際磁気会議及び電子線・中性子線回折の国際シンポジウムに関する 第1回廻状の成案に近いものが以下の如く出来ましたので御案内申し上げます.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM AND CRYSTALLOGRAPHY

KYOTO, JAPAN, SEPTEMBER, 1961.

Science Council of Japan Ueno Park, Tokyo Japan

First Circular

PRELIMINARY ANNOUNCEMENT

In late September of 1961, an International Conference on Magnetism to be sponsored by the International Union of Pure and Applied Physics and an International Symposium on Electron and Neutron Diffraction to be sponsored by the International Union of Crystallography will be held jointly at the Kyoto Kaikan Assembly Center, Kyoto, by invitation of the Science Council of Japan, the Physical Society of Japan and the Crystallographic Society of Japan.

The International Conference on Magnetism, constituting Part I of the joint meeting, will be one of the regular conferences on magnetism promoted by the Sub-Commission on Magnetism on the I. U. P. A. P. and will, like its predecessor held in Grenoble in 1958, be devoted to all current topics on magnetism except those primarily of technical interest. The following list of subjects will help to give an idea of the fields to be covered by this Part:

- 1. Theories of magnetism
- 2. Magnetic properties of oxides and other compounds
- 3. Magnetic properties of metals and alloys
- 4. Crystalline anisotropy and induced anisotropy
- 5. Domain structure and magnetization processes
- 6. Relaxation phenomena in magnetization processes
- 7. Thin films and fine particles
- 8. Magnetic resonance (ferro-, antiferro-, ferri- and para-)
- 9. Magnetism at very low temperatures
- 10. Neutron diffraction by magnetic materials
- 11. Physical problems of rock magnetism

Both theory and experiment will be dealt with under subjects 2-11. Nuclear magnetic resonance will be included only when it is directly related to properties of magnetic materials. Special evening meetings on subjects such as "Techniques of Sample Preparation" and "Rock Magnetism and the Earth's Magnetic Field" will possibly be arranged.

The International Symposium on Electron and Neutron Diffraction, Part II of the joint meeting, is being supported by the Commission on Electron Diffraction of the I. U. C. and will deal with methods, phenomena and important applications of electron diffraction and neutron diffraction. The topics to be discussed in this Part will be as follows:

- (a) Electron Diffraction
 - 1. Electron diffraction by gases
 - 2. Structure analysis
 - 3. Dynamical scattering, thermal scattering, inelastic scattering, and energy analysis
 - 4. Diffraction effects in electron-micrographs: diffraction by crystal imperfections
 - 5. Applications and techniques
- (b) Neutron Diffraction
 - 1. Apparatus and techniques
 - 2. Neutron-diffraction physics including inelastic scattering, magnetic scattering, extinction, dispersion, etc.
 - 3. Structure analysis

Part I and Part II will take place at the same time, but part of the program will be so arranged as to amalgamate both Parts for papers on magnetic scattering of neutrons.

The Conference will be open to scientists who are interested in the topics mentioned above. It is hoped that the recipients of this Announcement will kindly inform others

about this Conference. Additional copies of this Announcement may be obtained, on request, from the Organizing Committee of this Conference.

Details of the Conference including information about the presentation of papers, excursions, accommodations and travel, will be announced in subsequent Circulars. However, because hotel accommodation is in great demand during this period in Kyoto, the Organizing Committee wish to make at this stage a rough estimate of the prospective number of participants from abroad. The recipients of this Announcement would assist greatly in the planning if they would fill in Form A attached and return it to the Organizing Committee.

Inquiries about the Conference may be sent either to Prof. T. Nagamiya (Chairman, Subcommittee for Part I) or to Prof. S. Miyake (Chairman, Subcommittee for Part II), Organizing Committee of the International Conference on Magnetism and Crystallography, Science Council of Japan, Ueno Park, Tokyo, Japan.

Please complete Form A legibly and return it to the Organizing Committee. Form B may be used as a label for this correspondence.

Form A					
INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM AND CRYSTALLOGRAPHY					
KYOTO, JAPAN, SEPTEMBER 1961					
1. I do expect to attend the conference.					
do not					
2. My field of interest:					
☐ Magnetism					
☐ Electron Diffraction					
☐ Neutron Diffraction					
3. Further information or suggestions, if any.					
Name					
Please show how correspondence should be addressed.					
e. g. Professor, Dr. Mr. Miss etc.					
Full Address					
Form B					
Organizing Committee, International Conference					
on Magnetism and Crystallography					

TAPAN

Science Council of Japan Ueno Park, Tokyo

パリー大学

Raymond Castaing 教授講演会

X線マイクロ・アナライザーに関する Raymond Castaing 教授の講演会を下記の如く開催致します ので御知らせします.

> 時 9月19日(月) 13.00~17.00時*

東京大学工学部二号館大講堂

共催学会 応用物理学会 日本結晶学会 電子顕微鏡学会

(* 正確な時間は未定)

日本結晶学会名簿資料カードについて

今回日本結晶学会会員名簿を改訂印刷することになりましたので、正確を期する為会員各位におかれ ましては本誌折込の名簿資料カードに必要事項御記入の上もれなく折りかへし御返送下さい。



本号より新たに"自由席"という欄を設けました。これは、学会、会誌に対する意見や学問に関する ことなど、なにに限らず会員に自由に使って頂きたい欄で、活溌な御投稿を歓迎します。長さは原稿用 紙3枚程度に御願い致します。但し全体の分量などの関係から、掲載号については編集委員会に御一任 下さい.

次号は11月発行で、次のような内容を予定しています.

〔綜合報告〕

金属結晶の塑性

吉 田 鋤氏

維維物質構造の最近の研究

(交 渉 中)

[トピックス]

radiation damage

藤田英一氏

鉱物薄片における非消光現象

产田 篤五郎氏

最近の強誘電体

沢田正三氏

. (交 渉 中)

格子定数の連続測定

〔談話室〕

上田隆三氏, 荻原仁氏

なお,会員名簿も同時に配布する予定です.

日本結晶学会昭和35年秋期年会講演申込書

			講演	申 込	書			
	-							
題	(「について」を省き、「其の一・」	二」等にII	を用いるなど	なるべく簡潔にし	て要を得た書き方	を希望)	幻燈の	所要時間
							有 無	分
目——								
	氏	名		研 究	の場所	(略号を月	用いること)	
要	B							
							••••••••••••	
da 21	入書送り先							

東京都文京区本富士町1

東京大学理学部鉱物学教室内

日本結晶学会

講演申込書の書き方 a. 用紙はこの用紙を使用すること. b. 連名の場合 (1)登壇者は左肩に○印をつける. (2)連名の研究場所が異なる場合は氏名の右肩に *, ***, *** 等をつけ、研究場所の左肩にもその氏名に該当する *, ***, *** 等をつける. c. 所要時間は 10分, 15分の2種類とする. 幻燈使用の希望者はその旨記載すること. (35 mm に限定)

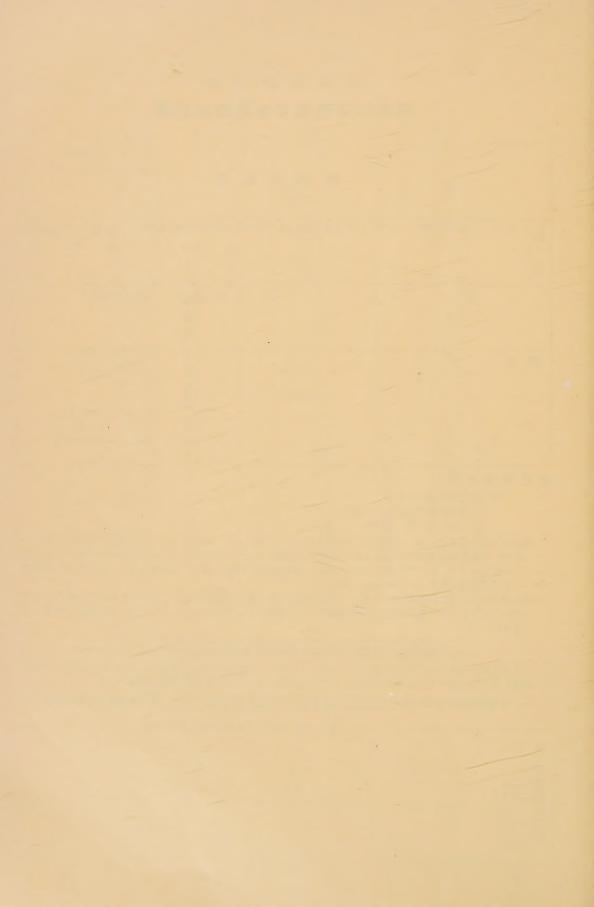
講演要旨の書き方 講演要旨はプログラム編集の際、その題目に最もふさわしい会場、順序をきめるために書いて頂くもので、数行の長さでその研究が何を目的とし、如何なる方法でなされたかを簡潔に表現して下さい.

---この申込書とは別に講演予稿集の原稿を所定の期日までに提出して下さい---

予稿集原稿用紙は必ず本会所定のものを用いて下さい.講演申込者には本会からお送り致します.予稿集 原稿の書き方に関する詳細な注意書きをその際同封致しますから御熟読の上御執筆願います.

予稿集原稿用紙送り先(まま割削に貼り用紙をお送りいたします。たて書きのこと 左の部分を切り離さないこと予稿集原稿用紙送り先(左の網内に住所(通信先)氏名を正確に御記入下さい。その) 左の部分を切り離さないこと

送り先	所	
原稿用紙送	住	
予稿集原	谷	
子	田	



日本結晶学会誌 2号(第2巻 第2号)

昭和 35 年 7 月 10 日 印 刷 昭和 35 年 7 月 15 日 発 行

発 行 所

 日
 本
 結
 晶
 学
 会

 東京都文京区本富士町東京大学理学部鉱物学教室内 振
 華
 口
 座
 東
 京
 1
 3
 8
 9
 7
 7

発 行 者 印 刷 所

 竹
 内
 慶
 夫

 第 一 印 刷 株 式 会 社 東京都新宿区西大久保1 — 4 5 9
 新井隆